



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE a TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ**

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

**STUDIUM CHOVÁNÍ NANOČÁSTIC PLATINY VE
SLOŽKÁCH ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ**

THE STUDY OF BEHAVIOR OF PLATINUM NANOPARTICLES IN ENVIRONMENTAL COMPARTMENTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Michal Berka

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1458/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student: **Bc. Michal Berka**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Vedoucí práce: **Mgr. Renata Komendová, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Studium chování nanočástic platiny ve složkách životního prostředí

Zadání diplomové práce:

Vypracování aktuální literární rešerše, týkající se problematiky nanočástic platiny v životním prostředí. Provedení pilotních experimentů s nanočásticemi Pt o různých velikostech a zjištění jejich vlivu na půdní systémy. Zhodnocení dosažených výsledků.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Michal Berka
student

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Platinové nanočástice představují riziko pro složky životního prostředí. Cílem této diplomové práce je provedení výzkumu vlivu platinových nanočástic v širokém spektru koncentrací, na vlastnosti půdy při různých vlhkostech. Konkrétně se jedná o ovlivnění stability vodních molekulových můstků, obsahu alifatických krystalitů, zadržovací kapacity vody v půdě a síly vazby vody. Dále bylo také měřeno množství nanočástic sorbovaných na půdu. Tyto ukazatele nám dají bližší informace o vlivu platinových nanočástic na evapotranspiraci a zhoršení funkce půdy. Pro tyto výzkumy byly využívány metody termické analýzy (diferenční kompenzační kalorimetrie), a metody optické (atomová absorpční spektrometrie). Teoretická část práce je věnována komplexnímu seznámení s platinou a jejími nanočásticemi, a také vodním molekulovým můstkům. Bylo zjištěno, že 200 nm platinové nanočástice ovlivňují pevnost vodních molekulových můstků, nemají vliv na obsah alifatických krystalitů, mají minimální vliv na zadržování vody v půdě, a že síla vodní vazby vlivem platinových nanočástic při vysoké relativní vlhkosti klesá. U 200 nm platinových nanočástic dochází v celém rozsahu koncentrací k úplnému naadsorbování na půdu. U 3 nm nanočástic se půda při větších koncentracích přesytí a větší množství neadsorbuje. Z výsledků vyplývá, že čím je větší velikost platinových nanočástic, tím klesá jejich negativní vliv na evapotranspiraci i samotnou funkci půdy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Nanočástice, platina, vodní molekulové můstky, atomová absorpční spektrometrie, diferenční kompenzační kalorimetrie, půda, životní prostředí.

ABSTRACT

Platinum nanoparticles pose a risk to environmental compartments. The aim of this diploma thesis is to conduct research on the influence of platinum nanoparticles in a wide range of concentrations on soil properties at different humidities. Specifically, it is about influencing the stability of water molecular bridges, the content of aliphatic crystallites, the retention capacity of water in the soil and the strength of water binding. Furthermore, the amount of nanoparticles sorbed on the soil was also measured. These indicators give us more information about the influence of platinum nanoparticles on evapotranspiration and soil deterioration. Methods of thermal analysis (differential scanning calorimetry) and optical methods (atomic absorption spectrometry) were used for these researches. The theoretical part of the work is devoted to a comprehensive introduction to platinum and its nanoparticles, as well as aqueous molecular bridges. It has been found that 200 nm platinum nanoparticles affect the strength of aqueous molecular bridges, have no effect on aliphatic crystallite content, have minimal effect on soil water retention, and that the water bond strength decreases due to platinum nanoparticles at high relative humidity. With 200 nm platinum nanoparticles, complete adsorption to soil occurs over the entire concentration range. With 3 nm nanoparticles, the soil is supersaturated at higher concentrations and larger amounts are not adsorbed. The results show that the larger the size of the platinum nanoparticles, the lower the negative effect on evapotranspiration and soil function itself.

KEYWORDS

Nanoparticles, platinum, water molecule bridges, atomic absorption spectroscopy, differential scanning calorimetry, soil, environment.

BERKA, Michal. *Studium chování nanočástic platiny ve složkách životního prostředí*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123811>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Renata Komendová.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně odcitoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval své vedoucí diplomové práce paní Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. za trpělivost, ochotu, odborné rady a čas, který mi věnovala.

OBSAH

1	Úvod.....	8
2	Teoretická část	9
2.1	Nanočástice.....	9
2.2	Platina	9
2.2.1	Platina v životním prostředí	10
2.3	Automobilový katalyzátor	12
2.3.1	Rozdělení katalyzátorů	13
2.4	Půda	14
2.4.1	Organické půdy – histosoly	14
2.4.2	Pórovitost půdy	14
2.5	Půdní organická hmota	15
2.5.1	Voda v půdě	16
2.6	Vodní molekulové můstky.....	17
2.7	Alifatické krystality	20
2.8	Sorpční schopnost půdy.....	20
2.9	Sorpční izoterma.....	21
2.10	Diferenční kompenzační kalorimetrie.....	22
2.11	Atomová absorpční spektrometrie	24
2.11.1	Zdroj primárního záření – xenonová výbojka	25
2.11.2	Detektor – CCD.....	26
3	Cíl práce	28
4	Experimentální část	29
4.1	Použité přístroje.....	29
4.2	Použité chemikálie.....	29
4.3	Diferenční kompenzační kalorimetrie	29
4.3.1	Příprava vzorků pro měření na DSC	29
4.3.2	Měření stability vodních molekulových můstků (WaMB)	30
4.3.3	Měření entalpie tání alifatických krystalitů.....	31
4.3.4	Měření množství vody ve vzorku.....	31

4.4	Atomová absorpční spektrometrie	31
4.4.1	Příprava vzorků pro měření na AAS	31
4.4.2	Měření adsorpční izotermy	32
5	Výsledky a diskuze	33
5.1	Měření na DSC	33
5.1.1	Měření stability vodních molekulových můstků	33
5.1.2	Měření entalpie tání alifatických krystalitů	35
5.1.3	Měření množství vody ve vzorku	38
5.1.4	Měření síly vodní vazby	41
5.2	Porovnání vlivu 200 nm a 3 nm nanočástic na půdní vlastnosti	44
5.3	Měření na AAS	45
5.3.1	Měření adsorpční izotermy	45
5.3.2	Grafické znázornění výsledků a jejich diskuze	45
6	Závěr	49
7	Citovaná literatura	51
8	Seznam zkratk	56
9	Seznam obrázků, tabulek a grafů	57

1 ÚVOD

Platina se na Zemi přirozeně vyskytuje ve velmi malých koncentracích. Zvýšený výskyt je pouze v místě těžby a na místech se zvýšenou hustotou automobilové dopravy. To, co spojuje automobilovou dopravu s platinou, je automobilový katalyzátor. Ten slouží k likvidaci toxických látek ze spalin. Automobilový katalyzátor je považován za nejvýznamnější zdroj platinových mikro a nano částic. Tyto částice následně kontaminují a ovlivňují všechny složky životního prostředí.

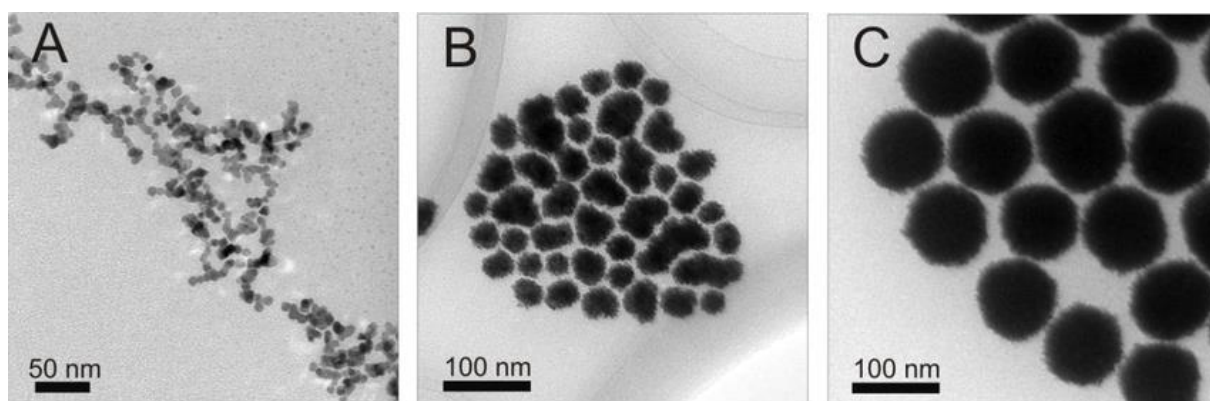
Jaké konkrétní riziko tyto částice (a především se jedná o nanočástice) pro složky životního prostředí představují je těžké s určitostí říct. Tímto problémem se zabývá pouze minimum prací. To byl také důvod, proč jsem se rozhodl touto problematikou zabývat a provést pilotní výzkum vlivu platinových nanočástic na jednu z nejdůležitějších složek životního prostředí, a to na půdu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Nanočástice

Existují hlavní dva typy nanočástic, které se vyskytují v půdách. Prvním typem jsou přírodní nanočástice – půdní koloidy tvořené anorganickými částicemi (křemičitanové jílové minerály, oxidy hliníku nebo železa) a organické částice (huminové organické látky). Druhým typem jsou nanočástice antropogenní dostávající se do prostředí vlivem člověka. Produkce nanočástic je čím dál tím větší. Se zvyšující výrobou se však i přímo úměrně zvyšuje množství nanočástic dostávajících do životního prostředí například z průmyslového odpadu, spotřebních výrobků a výzkumných laboratoří [1].

Účinek na vlastnosti a funkce dotčených složek životního prostředí je však stále přehlížen. Je to dáno tím, že to jsou složité systémy, a je obtížné rozlišovat mezi umělými nanočásticemi a přírodními koloidy [2].



Obrázek 1: Platinové nanočástice – 4,5; 30; 100 nm [3]

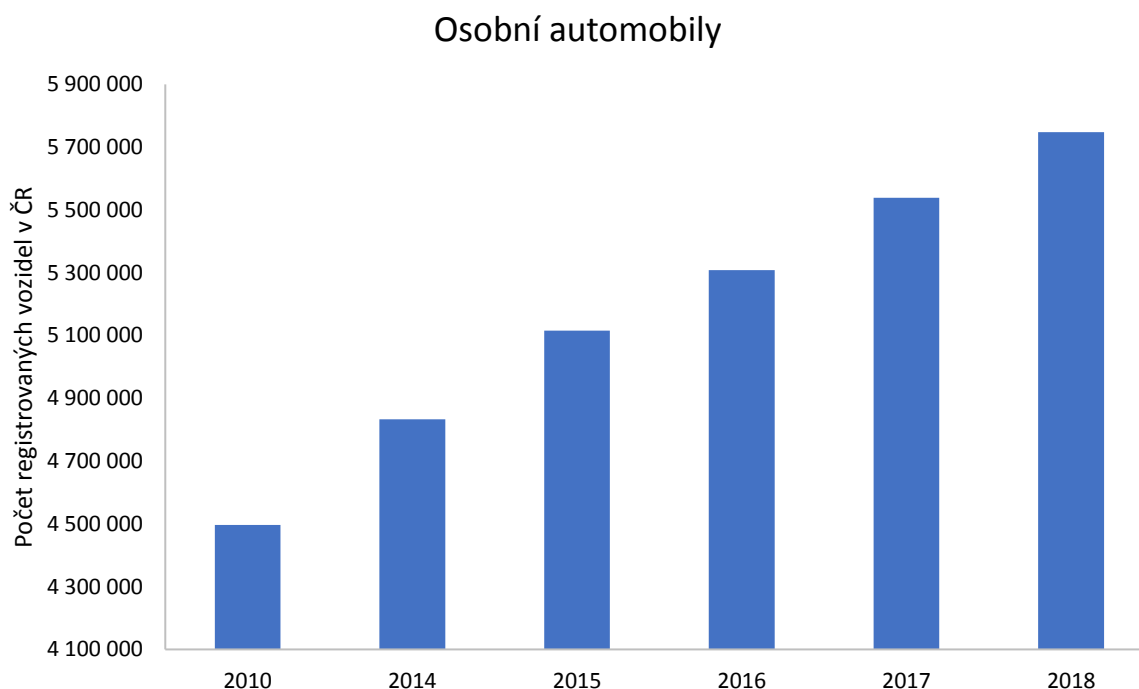
2.2 Platina

Platina je vzácný kov odolný vůči korozi, který se používá k výrobě automobilových katalyzátorů, laboratorního vybavení, zubních implantátů a materiálů pro použití v elektrotechnice a ve šperkařství. Díky jejím vlastnostem, jako je například vysoká teplota tání a odolnosti proti korozi, se používá pro výrobu lékařských a technických zařízení (nádobí, kelímky, dráty, plechy). Je také využívána ve šperkařství, kde se používá jako slitina (96 % platiny + 4 % mědi nebo 90 % platiny + 10 % palladia). Platina se kromě toho používá také v medicíně k léčbě rakoviny, a to ve formě cis-platiny (DDP, diamin-dichlor-platina). Chemické chování platiny je protichůdné. Na jednu stranu vykazuje vlastnosti vzácného kovu, který nelze ovlivnit většinou chemikálií. Avšak na druhou stranu při velmi malém rozměru částic se platina stává vysoce reaktivní. 60 % veškeré platiny je použito na výrobu automobilových katalyzátorů, kde se využívá schopnosti platinových nanočástic oxidovat oxid

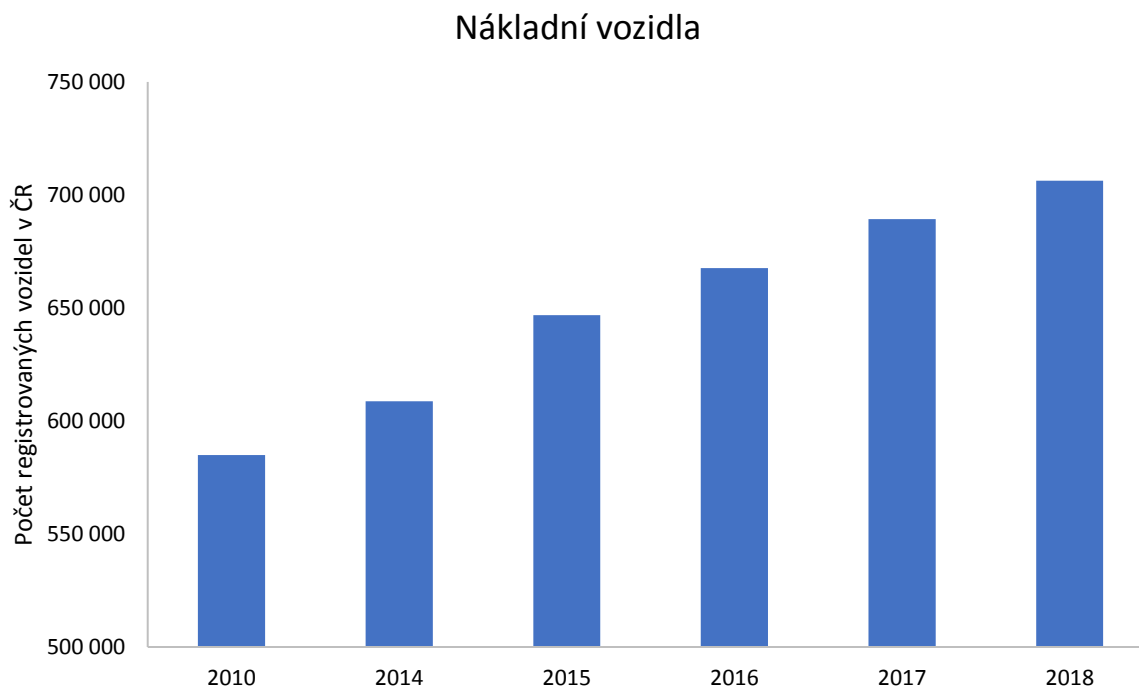
uhelnatý na oxid uhličitý, uhlovodíky na oxid uhličitý a redukovat oxidy dusíku na dusík. Dále se používá na výrobu palivových článků s nanoplatinou jako elektrodovým materiálem [4].

2.2.1 Platina v životním prostředí

Při provozu automobilu je povrch katalyzátoru chemicky a fyzikálně namáhán rychlým střídáním oxidačně-redukčních podmínek, vysokou teplotou a mechanickou abrazí. To způsobuje emitování platiny. Počet dopravních prostředků na silnici se neustále zvyšuje (viz Grafy 1 a 2) a dochází tak k čím dál větší kontaminaci životního prostředí. Znečištění se týká hlavně prostředí kolem silničních komunikací [5].



Graf 1: Počet registrovaných osobních automobilů v ČR podle roků dle [6]



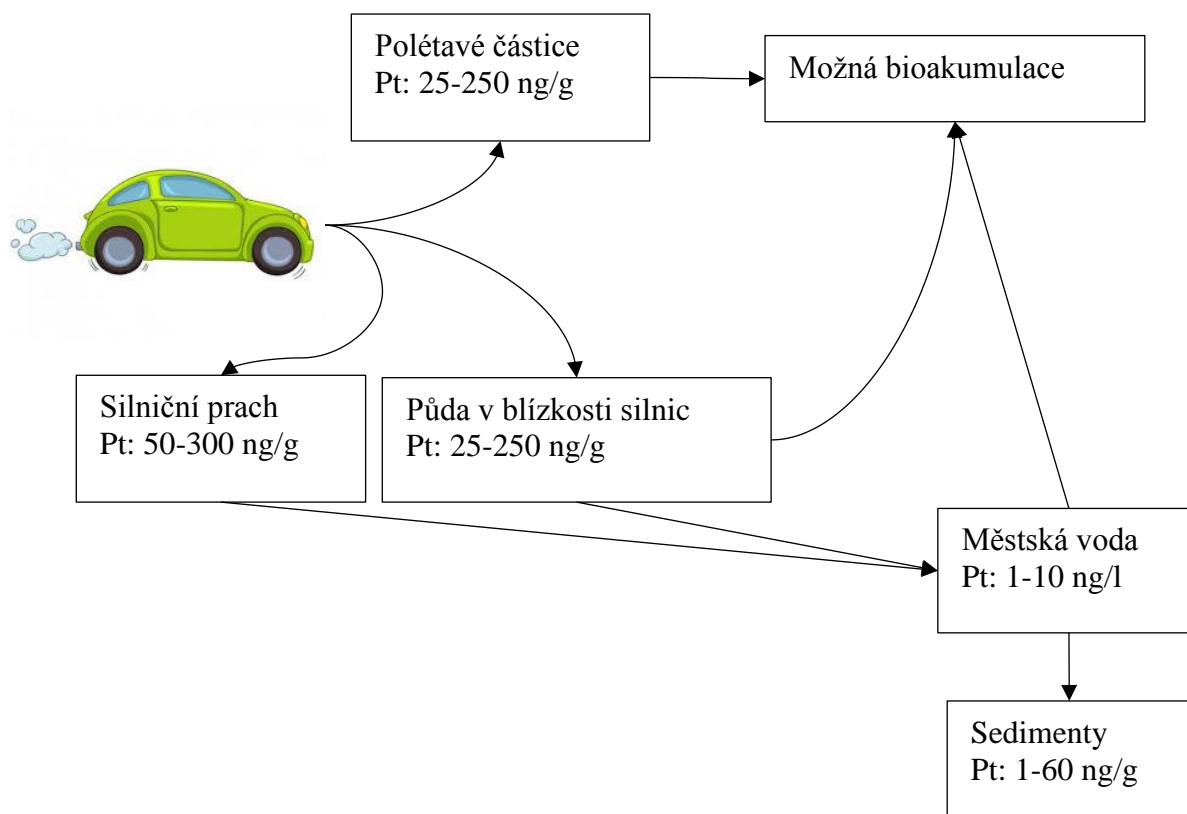
Graf 2: Počet registrovaných nákladních vozidel podle roků dle [6]

Při laboratorním měření velikosti částic emitovaných z katalyzátoru za ideálních podmínek bylo zjištěno, že 70 % částic emitovaných z trojcestného katalyzátoru má průměr větší než 10,2 μm a 6 % částic má průměr menší než 0,3 μm . V praxi však mohou být tyto hodnoty ovlivněny řadou faktorů, které zvyšují množství platiny uvolňované z katalyzátoru [5].

Stanovení obsahu platiny ve vzorcích vyžadují s ohledem na jejich velmi nízké koncentrace v životním prostředí opravdu citlivé analytické metody. V Tabulce 1 je uveden přehled koncentrací platiny ve vybraných environmentálních matricích naměřených na různých světových lokalitách [5].

Tabulka 1: Koncentrace platiny ve vybraných environmentálních matricích dle [5].

Vzorek	Město, stát (rok)	Lokalita	Koncentrace Pt
Ovzduší PM10	Brno, ČR (2007)	Frekventovaná ulice v centru	5,3 pg/m^3
Půda	Brno, ČR (2006)	Intravilán	4,52 ng/g
	Peking, Čína (2007)	Hlavní silnice ve městě	39,8 ng/g
Listy rostlin	Guangzou, Čína (2007)	Silniční okruh kolem města	1,52 ng/g
Tráva	Białystok, Polsko (2000)	Frekventovaná silnice E67	8,98 ng/g

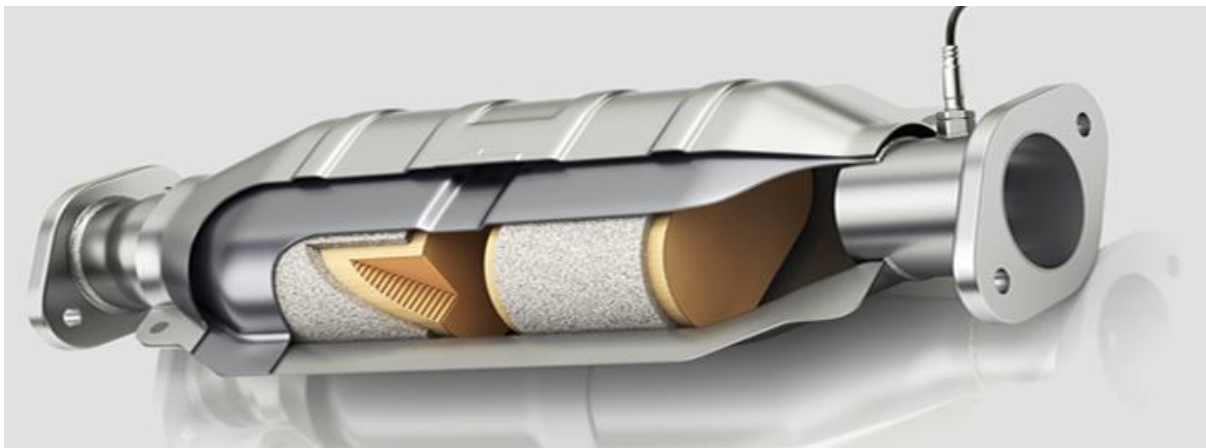


Obrázek 2: Migrace Pt z automobilového katalyzátoru v životním prostředí dle [7]

Kovová platina je považována za biologicky inertní. Kontakt s jejími rozpustnými sloučeninami však může způsobovat dráždění a vznik přecitlivělosti. To se projevuje nejčastěji vyrážkami. Jako nejškodlivější se jeví chlorované sloučeniny platiny. Předpokládá se, že cca 10 % platiny emitované ve výfukových plynech je v rozpustné formě. Dále bylo zjištěno, že siderofory (produkty metabolismu některých bakterií, které na sebe váží a přenášejí železo, např. aerobaktin, enterobaktin) vytvářejí s platinou komplexy a zvyšují tak její mobilitu [5], [7], [8].

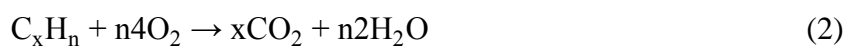
2.3 Automobilový katalyzátor

Automobilový katalyzátor je zařízení, které má za účel snižovat emise výfukových plynů vznikajících v motoru z důvodu nedokonalého spalování. Jeho hlavní činností je chemická přeměna uhlovodíků, oxidu uhelnatého a oxidu dusíku na vodní páru, oxid uhličitý a dusík, které jsou pro životní prostředí méně škodlivé.



Obrázek 3: Automobilový katalyzátor [9]

Katalyzátorem těchto chemických reakcí je vrstva vzácných kovů nanesená na nosiči. Nejčastěji se používají směsi platiny nebo palladia (oxidační část) a rhodia (redukční část). Pro co nejlepší funkci katalyzátoru je potřeba, aby jeho povrch byl co největší. Toho je dosaženo tím, že nosič má strukturu včelí plástve. A dále správná provozní teplota. Její optimum se pohybuje v rozmezí 300 až 600 °C. Při těchto teplotách probíhají v katalyzátoru následující reakce 1, 2 a 3 [10], [11]:



2.3.1 Rozdělení katalyzátorů

Podle počtu základních škodlivin, které je katalyzátor schopen eliminovat, se dělí na:

- Dvojcestný oxidační katalyzátor – snižuje emise oxidu uhelnatého a nespálených uhlovodíků. Podmínkou pro správnou funkci je dostatečné množství kyslíku ve spalinách. Je používán u dieselových motorů, jelikož ty pracují s přebytkem vzduchu a není u nich možné řízeně regulovat podíl kyslíku ve směsi.
- Trojcestný katalyzátor – oproti dvojcestnému redukuje také emise oxidů dusíku. Ke své správné funkci potřebuje přesný poměr paliva a vzduchu a tento poměr je řízen lambda sondou [10], [11].

Podle materiálu, na kterém jsou nanесeny vzácné kovy, se dělí na:

- Keramické katalyzátory – mají výhodu v nižší ceně, jsou však mechanicky i chemicky méně odolné a nejsou vhodné pro použití u vozidel na LPG/CNG a diesel.

- Kovové katalyzátory – jsou vhodné pro všechny typy paliva a jsou mechanicky i chemicky odolnější [10], [11].

2.4 Půda

2.4.1 Organické půdy – histosoly

Organické půdy (histosoly), jsou půdy, které mají minimálně 40 cm organického materiálu v hloubkovém profilu. Název pochází z řeckého histos – tkáň. Skládá se z nedokonale rozložených zbytků rostlin s možnou příměsí písku nebo jílu. Přeměnou rostlinných zbytků vzniká silný povrchový horizont, v němž je rozklad organické hmoty omezoována nízkou teplotou, přetrvávajícím přesycením vodou a vysokou aciditou. Výborně zadržují vodu a jsou i biotopem řady druhů rostlin a živočichů. V mnoha zemích se však tato půda těží a využívá k energetickým účelům [12].

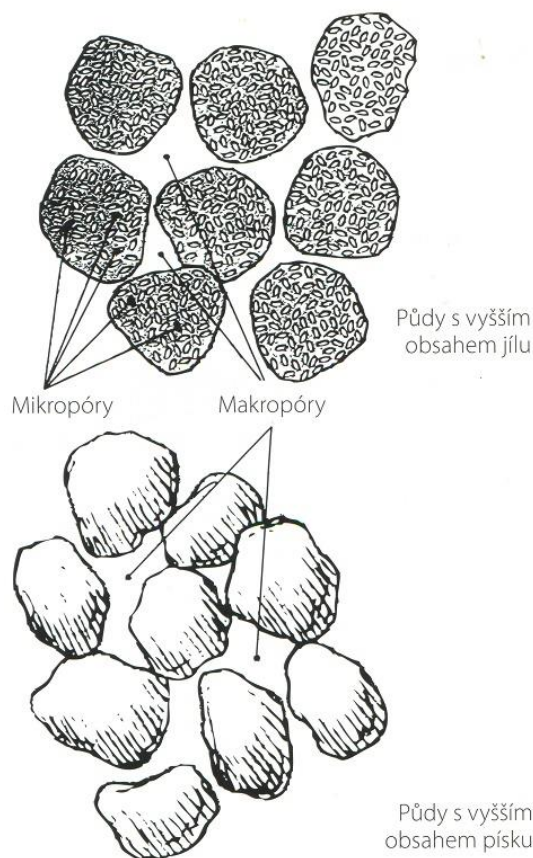
2.4.2 Pórovitost půdy

Půda není celistvou hmotou. Mezi půdními částicemi se nalézají volné prostory – póry. Těmito póry vstupuje do půdy vzduch a voda a ovlivňují tak zvětrávání a půdotvorné pochody. Pórovitost vyjadřuje celkový objem pórů, jejich tvar, velikost a rozmístění. U půd, kde jsou částice blízko u sebe (písky), bude pórovitost nižší než u půd s vysokým obsahem organické hmoty. Procentuální zastoupení pórů v půdě závisí na půdním druhu. U písčitých se hodnoty pohybují okolo 40 %, v případě rašelin se jedná až o 80 %. Pro růst rostlin je nejvhodnější pórovitost okolo 55 %. I velikost pórů je pro půdu velmi důležitá (viz Tabulka 2) [12].

Tabulka 2: Výčet a popis funkcí jednotlivých typů pórů [12]

Třídy pórů	Typy pórů	Průměr v mm	Charakteristika a funkce
Makropóry	Makropóry	> 0,08	Mezi pedy, voda jimi prosakuje, prostředí pro kořeny a edafon
Mikropóry	Mezopóry	0,03 – 0,08	Pohyb vody kapilárními silami, prostředí pro houby a kořenové vlásečnice
	Mikropóry	0,005 – 0,03	Uvnitř pedů, obsahují vodu využitelnou rostlinami, prostředí pro bakterie
	Ultramikropóry	0,0001 – 0,005	Obsahuje vodu nevyužitelnou rostlinami, minimum mikroorganismů
	Kryptopóry	< 0,0001	Žádné mikroorganismy, velmi malé pro větší molekuly

Písčité půdy obsahují větší množství makropórů a jsou tak propustné pro vodu a bývají dobře provzdušněné. Naproti tomu jílovité půdy obsahují velké množství mikropórů a jejich provzdušněnost tak bývá malá (viz Obrázek 4) [12].



Obrázek 4: Makro a mikropóry v různých typech půd [13]

2.5 Půdní organická hmota

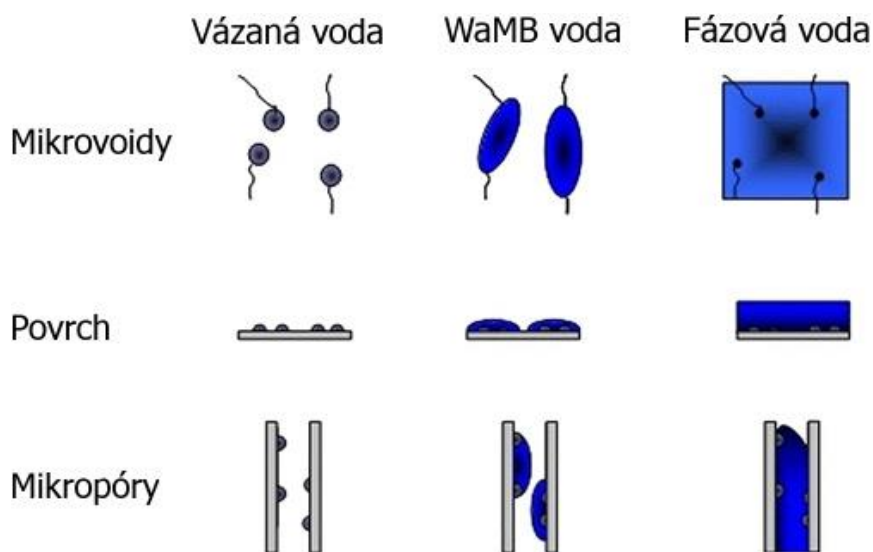
Půdní organická hmota (SOM) je základní složkou půdy a zajišťuje většinu důležitých funkcí, jako je zadržování vody, skladování a dostupnost živin a imobilizace xenobiotik. Tyto funkce jsou výsledkem supramolekulární struktury půdní organické hmoty, což je heterogenní a polydisperzní směs sloučenin stabilizovaných intermolekulárními silami, jako jsou vodíkové vazby, hydrofobní interakce a elektrostatické účinky. Částečně slabá a dynamická interakce činí supramolekulární strukturu půdní organické hmoty mimořádně flexibilní vůči změnám podmínek prostředí. Na supramolekulární strukturu lze pohlížet jako na systém amorfních a krystalických oblastí a volných dutin naplněných vzduchem nebo vodou. Důležitým faktorem pro formování a vyztužení supramolekulární struktury půdní organické hmoty je voda. Ta může interagovat s hydrofilními oblastmi, hydratovat funkční skupiny půdní organické hmoty nebo může být zachycena v hydrofobních mikroskopických dutinách.

2.5.1 Voda v půdě

Půdní voda je spolu s vodou podzemní součástí podpovrchových vod. Voda se do půdy dostává z atmosférických srážek, povrchových toků a vztlínáním vody z podzemních zdrojů. Půdní voda je tak součástí koloběhu vody v přírodě, a to ve všech skupenstvích. Voda v půdě ovlivňuje fyzikální, fyzikálně-chemické, chemické i biologické pochody a má také velký význam jako základní činitel pro růst rostlin [12].

V půdní organické hmotě se mohou vyskytovat tři různé typy vody:

- Voda vázaná na SOM klasickým sorpčním mechanismem – voda silně vázaná na primární sorpční místa v SOM a není zapojená do WaMB. V sušené SOM vystavené nízké relativní vlhkosti ($\leq 43\%$).
- Voda vázaná vodními molekulovými můstky. WaMB jsou tvořeny ze shluků molekul vody, které přemost'ují funkční skupiny, které nejsou dostatečně blízko sebe, aby mohly spolu interagovat. Čím je vyšší relativní vlhkost, tím je do WaMB zapojeno více molekul vody, což vede k jejich destabilizaci a postupné tvorbě fázové vody.
- Fázová voda – voda umístěná ve větších dutinách/pórech, která buď obklopuje WaMB a tím je destabilizuje nebo spojuje jednotlivé WaMB a tím postupně snižuje jejich stabilizační účinek. Tato voda má nejnižší vazebnou energii. Při desorpci tedy tato voda opustí systém jako první. WaMB ani fázová voda se neskládá z více než několika stovek molekul, což je prahová hodnota pro vytvoření krystalického ledu po ochlazení [2], [14].



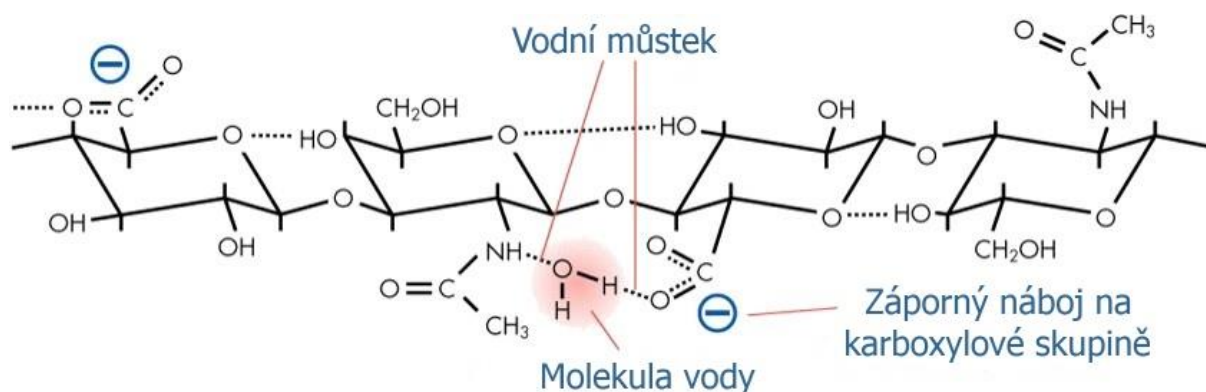
Obrázek 5: Tři typy vod v SOM dle [14]

U hydrofobních mikrovoidů (mikroskopické dutiny v krystalové struktuře), s polárními funkčními skupinami v určité vzdálenosti od sebe, voda WaMB zvýší fyzickou stabilitu supramolekulární struktury SOM, což vede k tuhé matici, která dynamicky reaguje na změny vlhkosti. Další zvýšení obsahu vody a tvorba fázové vody vede k bobtnání, včetně plastifikačních účinků a potencionálních změn objemu [14].

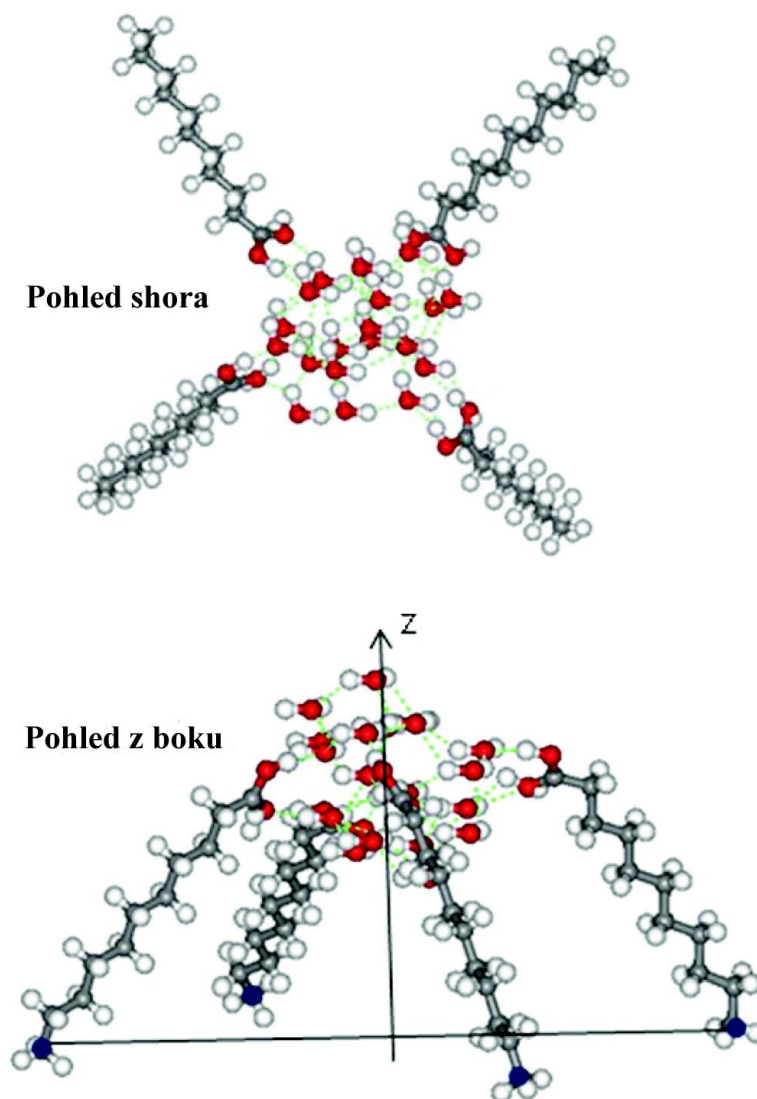
U hydrofobních povrchů s nízkou hustotou funkčních skupin dochází při tvorbě WaMB k vytváření nanodropletů (nanokapiček), dokud není dostatek vody k přemostění vzdáleností mezi kapičkami. Poté dochází k okamžitému smáčení celého povrchu [14].

2.6 Vodní molekulové můstky

To, co dělá molekuly vody jedinečnými je, že mohou vytvářet vodíkové můstkové vazby. Distribuce elektrického náboje není v molekule vody stejná. Atom kyslíku je mírně záporně nabitý, zatímco atomy vodíku jsou mírně kladně nabité. V důsledku toho se mohou tvořit vazby mezi molekulami vody a také mezi molekulami vody a jinými typy molekul. Vodíkové můstkové vazby jsou důvodem, proč voda musí dosáhnout teploty 100 °C, než začne vřít [15].



Obrázek 6: Tvorba vodního molekulového mostu mezi aminovými a karboxylovými skupinami v molekule hyaluronanu dle [16]



Obrázek 7: Tvorba WaMB u alifatických řetězců v huminových látkách [17]

Obrázek 7 znázorňuje uspořádání čtyř řetězců mastných kyselin, které reprezentují fixované alifatické řetězce v huminových látkách zakončené polární karboxylovou skupinou. Polární centrum interaguje s klastrem vody za vzniku WaMB [17].

Molekulární shluky vody mohou přemostit molekulární segmenty půdní organické hmoty, což má za následek fyzickou stabilizaci supramolekulární sítě. Takovéto přemostění navíc brání organickým molekulám ve vstupu nebo opuštění specifických oblastí půdní organické hmoty, pokud nejsou schopny narušit vodní molekulové můstky (WaMB). Narušení WaMB je spojeno s náhlým zvýšením mobility molekulárního segmentu, který se označuje jako přechod WaMB a je spojený s prudkým zvýšením tepelné kapacity při teplotě přechodu WaMB, který se obvykle vyskytuje při teplotě 40–75 °C. Teplota přechodu WaMB tedy ukazuje stabilitu WaMB. Změna tepelné kapacity během WaMB přechodu může být popsána jako zvýšení segmentové mobility v rámci půdní organické hmoty během WaMB přechodu. Změna tepelné

kapacity má vztah k obsahu a kvalitě půdní organické hmoty. Naproti tomu stabilita WaMB není specifickou vlastností příslušné organické hmoty, ale stavem WaMB, který dynamicky reaguje na historii vzorku. WaMB přechod může být detekován pomocí diferenční kompenzační kalorimetrie a jedná se o částečně reverzibilní proces, po kterém se WaMB objeví až po určitém počtu dnů skladování SOM [18].

Předchozí studie odhalily, že tvorba WaMB závisí na lokálním rozdělení funkčních skupin. Dále se předpokládá, že velikost a stabilita WaMB a jejich vyztužující účinek na supramolekulární strukturu SOM bude záviset na vzdálenosti mezi sousedními funkčními skupinami a počtem molekul vody přítomných v blízkosti funkčních skupin. To naznačuje, že WaMB lze destabilizovat přebytkem nebo nedostatkem molekul vody. Dále se předpokládá, že multivalentní kationty (kationty, které mají náboj větší než 1+) mohou tvořit spojení mezi WaMB a kationtovými můstky, což má za následek významné prodloužení vzdálenosti, kterou lze přemostit [18].

Huminové látky tvoří přírodní složky půdy a sedimentů, jsou převážně heterogenní, regulují osud látek znečišťujících životní prostředí a biogeochemii organického uhlíku v globálním ekosystému. V rámci supramolekulárního obrazu huminových látek mnoho studií ukázalo, že jednotlivé sloučeniny v půdní organické hmotě mohou být přemostěny mosty s molekulami vody. Výzkumy ukázaly, že u huminových kyselin je většina hydrofilních funkčních skupin daleko od sebe, aby vytvořila přímé mezimolekulární zesílení. Z toho důvodu potřebují vodní molekulové můstky pro intermolekulární zesílení. Procesy bobtnání a smáčení mohou drasticky ovlivnit sorpční vlastnosti půdní organické hmoty a vniknutí kontaminantů a živin do půdy. Byl prokázán antiplastický účinek vody na organickou matici, který se výrazně snižoval po náhlých změnách vlhkosti, ale znovu se objevoval při delší době skladování. Tyto jevy byly odůvodněny vytvořením a narušením vodních molekulových můstků. WaMB mohou zabránit tomu, aby organické molekuly vstoupily nebo opustily určité mikroregiony v půdní organické hmotě. To lze pouze v případě, že by tyto molekuly narušily WaMB soutěží o vodíkové vazby. Přírodní organická hmota může podléhat změkčování dvěma mechanismy. První z nich je klasický skelný přechod, kdy zvýšením teploty nad hranici skelného přechodu dochází k tavení matrice. Skelný přechod je reverzibilní transformace v amorfních oblastech mezi tvrdým a křehkým stavem a gumovým stavem. V případě půdní organické hmoty jsou relevantnější přechodné přeměny vodních molekulových můstků, které jsou generovány narušením WaMB mezimolekulárními segmenty půdní organické hmoty. WaMB jsou indukovány zahříváním nad

teplotu přechodu WaMB nebo změnami podmínek vlhkosti. Teplota přechodu WaMB charakterizuje tepelnou stabilitu WaMB, která určuje tuhost matrice v jejich okolí [17].

2.7 Alifatické krystality

Alifatická sloučenina je organická sloučenina, která je tvořena atomy uhlíku propojenými do větvených nebo nevětvených řetězců a není aromatická [19].

Krystalit je až mikroskopický krystal, který se vytváří například během chlazení mnoha materiálů [20].

Alifatické krystality mohou pocházet z polokrystalických zbytků rostlinných biopolymerů (např. cutan, suberan, suberin) nebo z extrahovatelných lipidů (vosků) vyšších rostlin obsahujících lineární alkany, mastné kyseliny a mastné alkoholy. Tyto alifatické krystalické oblasti jsou pro organické molekuly méně prostupné než amorfni oblasti. Nejsou však tak inertní, jak se dříve předpokládalo. Jejich vlastnosti mohou být ve vysoké míře modifikovány interakcemi s organickými molekulami přítomnými v půdní organické hmotě. Krystaly v huminových látkách tají při teplotě mezi 58–78 °C. A jejich obsah se v huminových látkách pohybuje v rozmezí 2,8–7,6 %. Při sorpcích je potřeba zohlednit i interakce s těmito alifatickými krystality a nejenom s amorfními doménami. Mechanismus těchto reakcí však ještě není zcela prozkoumán [21].

2.8 Sorpční schopnost půdy

Půda je schopná sorbovat ionty nebo celé molekuly různých sloučenin z půdního roztoku do pevné fáze půdy. Takto nasorbované látky jsou dle druhu a intenzity sorpce chráněny proti vyplavení. Rozlišujeme několik druhů sorpce:

1. Mechanická sorpce

Mechanické zadržování disperzních částic nebo velkých agregátů koloidních částic.

2. Fyzikální sorpce

Při fyzikální sorpci dochází k navázání iontů i celých molekul vlivem fyzikálních sil. V případě, že jsou k pevným půdním částicím přitahovány látky půdního roztoku většími fyzikálními silami než molekuly vody, označujeme takovou sorpci jako kladnou fyzikální sorpci. V opačném případě se jedná o zápornou fyzikální adsorpci, a ta vede k uvolňování látek z půdy a následné kontaminaci podpovrchových vod.

3. Chemická sorpce

Zadržování některých látek v důsledku chemických reakcí. Při těchto reakcích vznikají z látek rozpustných ve vodě látky málo rozpustné či nerozpustné.

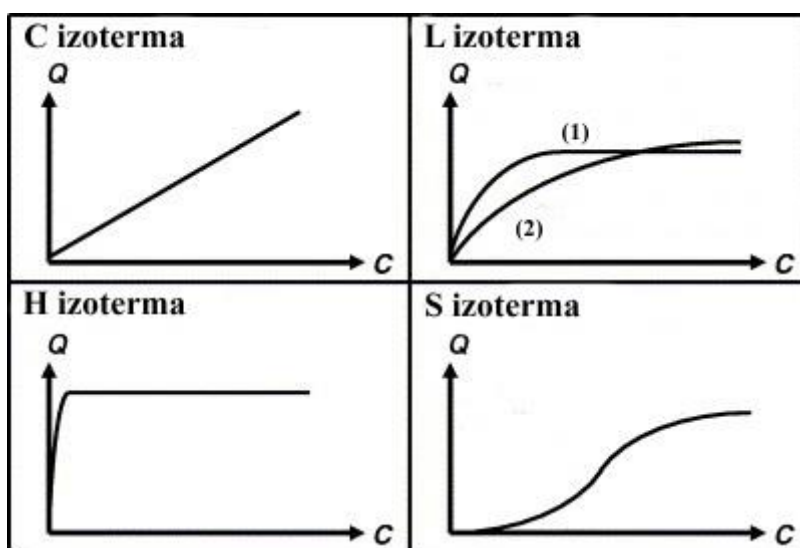
4. Fyzikálně chemická sorpce

Při této sorpci je využíváno elektrostatických sil (neutralizace opačně nabitých částic). Na rozhraní fází, jednou fází jsou koloidní částice minerálního i organického podílu pevné fáze půdy a druhou půdní roztok, vznikají povrchové náboje a v důsledku toho i různé adsorpční jevy [22].

2.9 Sorpční izoterma

Při zkoumání zadržování látek z roztoku na pevných částicích, lze porovnat zbývající koncentraci látky v roztoku (C) s koncentrací této látky zadržené na pevných částicích (Q). Dostáváme tak vztah $Q = f(C)$, který nazýváme sorpční izoterma. Vliv teploty na sorpční reakce je velmi důležitý, proto musí být po celou dobu sorpce udržována konstantní teplota. Koncentrace sloučeniny zadržené na pevné látce se ve většině případů počítá z rozdílu mezi počáteční koncentrací látky v roztoku a konečnou koncentrací látky v roztoku. Vzhledem k velkému množství retenčních mechanismů, by bylo vhodnější používat termín retenční izoterma [23].

Rozlišujeme čtyři hlavní typy izoterem (viz Obrázek 8):



Obrázek 8: Hlavní typy izoterem dle [23]

- Izoterma typu C

U tohoto typu izotermy je poměr mezi koncentrací látky zbývající v roztoku a adsorbované na pevné látce konstantní při jakékoli koncentraci. Tento poměr bývá označován jako distribuční nebo rozdělovací koeficient. Při tomto typu křivky nedochází k nasycení pevné látky [23].

- Izoterma typu L

U tohoto typu izotermy se poměr mezi koncentrací látky zbývající v roztoku a koncentrací látky adsorbované na pevné látce snižuje s rostoucí koncentrací látky. Získáme tak konkávní křivku. To nám značí postupné nasycení pevné látky. Mohou nastat dvě situace. Pevná látka má jasně omezenou sorpční kapacitu, potom získáme křivku č. 1 (viz Obrázek 7) nebo pevná látka nemá omezenou sorpční kapacitu a poté získáme křivku č. 2 (viz Obrázek 7) [23].

- Izoterma typu H

Speciální případ L izotermy. Počáteční sklon křivky je velmi vysoký. K tomuto typu křivky dochází, když látka vykazuje velmi vysokou afinitu k pevné látce [23].

- Izoterma typu S

Křivkou izotermy typu S je sigmoida. Má tedy inflexní bod. Tento typ izotermy je výsledkem dvou protilehlých mechanismů. Typickým příkladem mohou být nepolární organické sloučeniny, které mají nízkou afinitu k jílu. Ale jakmile se povrch jílu pokryje těmito sloučeninami, snadněji se na povrch jílu adsorbují jiné organické molekuly [23].

2.10 Diferenční kompenzační kalorimetrie



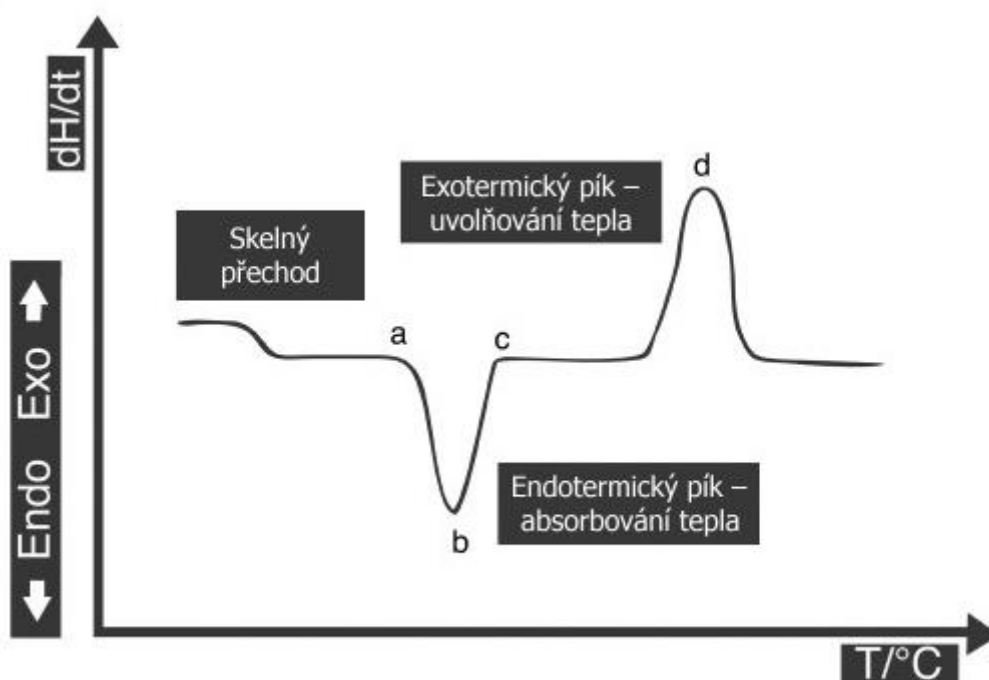
Obrázek 9: Diferenční kompenzační kalorimetr DSC 2500 [24]

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) je nejvíce využívaná metoda termické analýzy, která má široké spektrum uplatnění. Princip této metody je, že se snažíme udržovat stejnou teplotu vzorku a reference, které jsou zahřívány pod stejným teplotním programem [25], [26].

Výsledkem měření na DSC je křivka, kde na ose x je vynesena teplota nebo čas a na ose y tepelný tok. Na průběh křivky působí dva typy faktorů:

- Provozní podmínky – rychlost ohřevu, umístění senzorů, materiál vzorkovacích nádob
- Charakteristika vzorku – množství vzorku, velikost částic, tepelná vodivost, reakční teplo

Ve vzorku můžou probíhat endotermické nebo exotermické procesy. Je tedy nutné, v závislosti na fázových přechodech, měnit teplotu vzorku tak, aby se rovnala teplotě reference (prázdná nádoba na vzorek). Například při tavení pevného vzorku na kapalinu dochází k absorpci tepla vzorkem, to se projeví snížením teploty vzorku a objeví se endotermický pík. Naproti tomu například krystalizace je proces, při kterém vzorek teplo uvolňuje, DSC dodává méně tepla k udržení teploty a generuje se exotermický pík. Měříme tedy rozdíl v tepelném toku mezi vzorkem a referenčním materiálem a na základě toho jsme schopni měřit množství tepla absorbovaného nebo uvolněného vzorkem při fázových přeměnách [25], [26].



Obrázek 10: Křivka DSC dle [25]

Na Obrázku 10 můžeme vidět typickou křivku DSC. Můžeme na ní pozorovat tři tepelné jevy: skelný přechod, endotermický děj (tání) a exotermický děj (krystalizace). Na osách je vyneseno tepelný tok a teplota nebo čas. Bod a nám značí tání prvních krystalů a slouží ke studiu teploty tání. Bod b nám značí místo, kde se roztaví většina krystalů a bod c označuje konec procesu tání. Plocha pod křivkou je přímo úměrná změně entalpie a množství vzorku [25].

2.11 Atomová absorpční spektrometrie



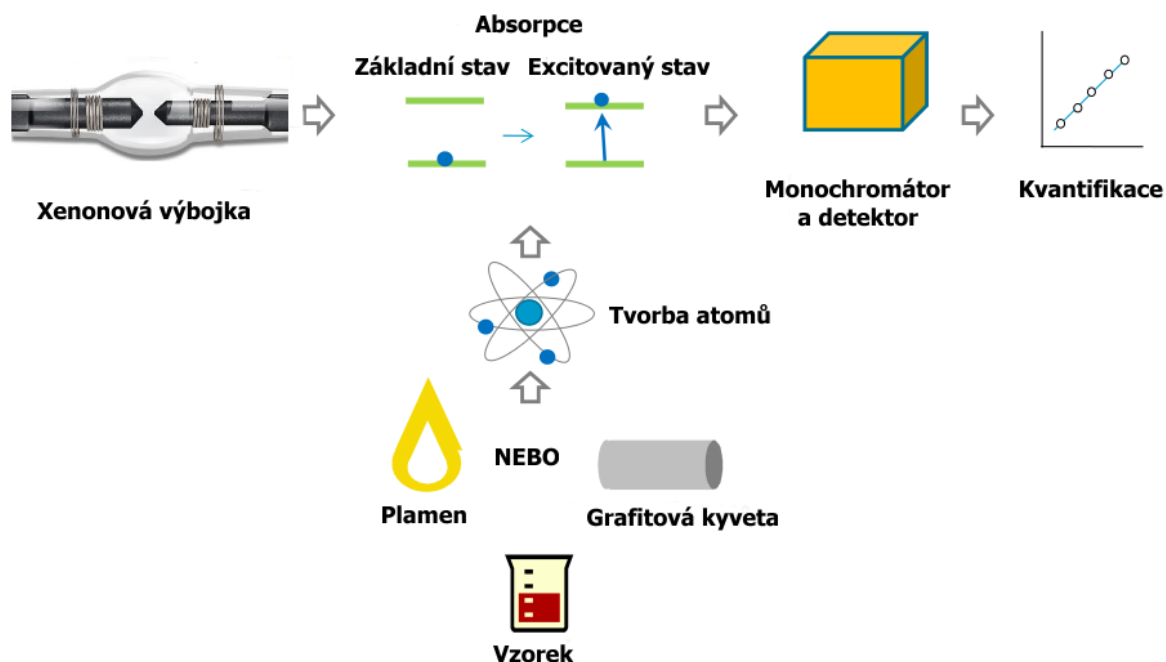
Obrázek 11: Atomový absorpční spektrometr ContrAA 800 D [27]

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je optická analytická metoda, jejímž principem je měření absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků [28].

Ze zdroje primárního záření vystupuje záření jednotlivých emisních čar prvku. To prochází absorpčním prostředím, kde volné atomy prvku absorbují určité vlnové délky dopadajícího záření. Monochromátor izoluje vybranou čáru a v detekčním systému je zaznamenáno zeslabení toku původního záření [28], [29].

Zdrojem primárního záření může být výbojka s dutou katodou, bezelektrodové výbojky, kontinuální zdroje (vysokotlaké xenonové výbojky nebo deuteriové výbojky) nebo laserové diody [28], [29].

K absorpci primárního záření vzorkem dochází v atomizátoru. Jeho úlohou je generovat ze vzorku volné atomy v základním stavu. Atomizaci je možné provádět v plameni, elektrotermicky nebo v křemenných atomizátorech. Výsledek stanovení je ovlivňován účinností atomizátoru, tedy účinností atomizace analytu [28], [29].

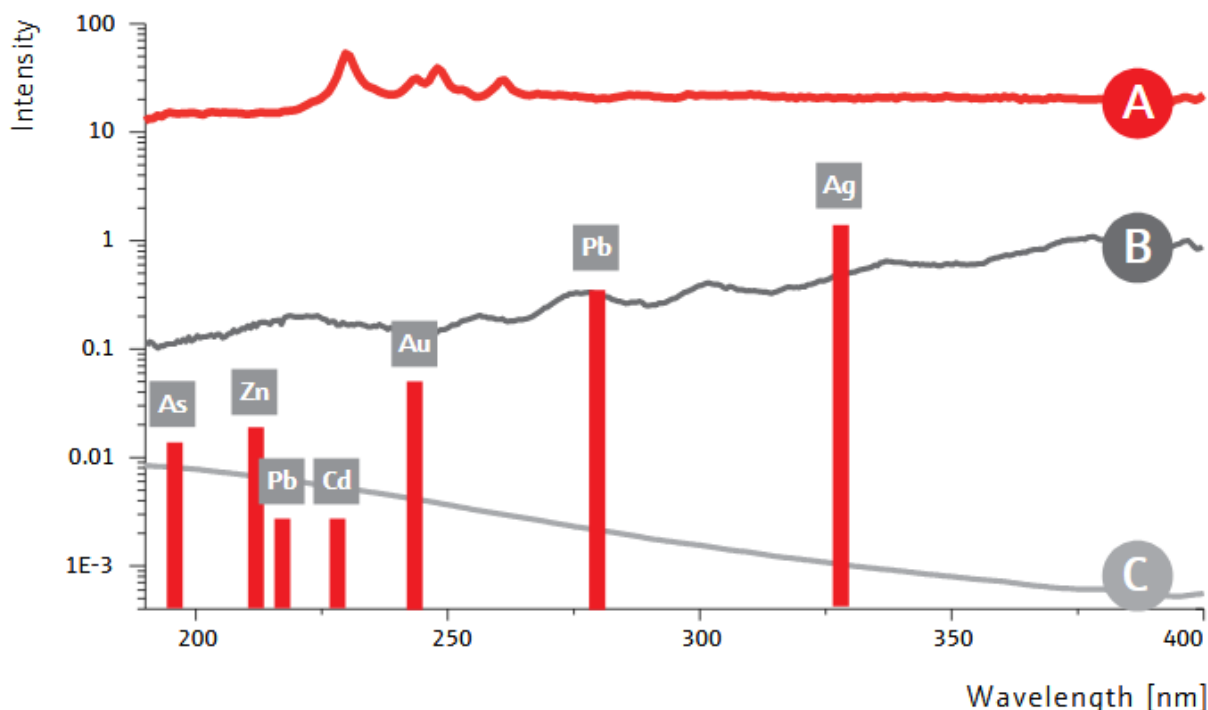


Obrázek 12: Schéma atomového absorpčního spektrometru dle [30], [31]

Při elektrotermické atomizaci (ETA) se dávkuje velmi malé množství vzorku (10-40 μl) do speciální odporově vyhřívané grafitové kyvety. Samotný analytický proces při analýze s ETA má několik teplotních kroků, které musí být optimalizovány pro dosažení co nejlepších výsledků. Výsledkem je teplotní program složený z fáze sušení, fáze termické úpravy, atomizace a čištění (vypalování) kyvety. Tato technika se vyznačuje vyšší citlivostí než atomizace v plameni, protože celé nadávkované množství vzorku se podílí na absorpci záření a dosáhneme tak tedy mnohem vyšší okamžité koncentrace volných atomů v plynné fázi ve velmi malém objemu atomizátoru. Elektrotermický ohřev kyvety probíhá v atmosféře čistého argonu. Vzorek je dávkován do kyvety pomocí autosampleru a po nadávkování je teplota kyvety zvyšována podle teplotního programu [28], [29].

2.11.1 Zdroj primárního záření – xenonová výbojka

U přístroji ContrAA 800 D od firmy Analytik Jena se jako zdroje primárního záření využívá krátké xenonové obloukové lampy od firmy Analytik Jena. Tato xenonová lampa emituje spojitě spektrum a je tak vhodná pro měření jakéhokoli prvku při libovolné vlnové délce. Intenzita světla této xenonové lampy je výrazně vyšší než u tradičních světelných zdrojů (výbojky s dutou katodou). Poskytuje vynikající poměr signálu k šumu, což vede ke zlepšení detekčních limitů [32].



Graf 3: Porovnání primárních zdrojů záření u AAS. Křivka A označuje xenonovou krátkou obloukovou lampu firmy Analytik Jena, křivka B konvenční xenonovou lampu a křivka C deuteriovou lampu [32].

Xenonová oblouková lampa je speciálním typem plynových výbojek. Produkují světlo průchodem elektřiny xenonovým plynem za vysokého tlaku. Vytváří se jasné bílé světlo, které je velmi podobné dennímu světlu. Tato lampa se skládá ze dvou wolframových elektrod s příměsí thoria, mezi kterými je malá mezera, a jsou umístěny v xenonové atmosféře v baňce z taveného křemene. Uvnitř této baňky je vysoký tlak. Mezi elektrodami dochází k urychlování elektronů, které se následně srážejí a excitují atomy xenonu. Při návratu atomů na základní energetickou hladinu emitují tyto atomy záření [33].

2.11.2 Detektor – CCD

U přístroje ContrAA 800 D od firmy Analytik Jena se jako detektor používá CCD (Charge Coupled Device). Je to vysoce citlivý fotonový detektor, který se skládá z velkého počtu světlo citlivých malých prvků označovaných jako pixely. Každý pixel interaguje s dopadajícím zářením a vytváří náboj. Tento náboj je přímo úměrný intenzitě dopadajícího záření a délce interakce. Toto zařízení přeměňuje energii dopadajících fotonů na elektrickou energii. CCD detektory nalézají uplatnění například i v digitálních fotoaparátech. Ve spektrometrických přístrojích se však používají detektory s nejlepší kvalitou zpracování, aby bylo dosaženo co nejlepší citlivosti [34], [35].

V prvním kroku dopadají fotony na atomy křemíku uvnitř CCD, odkud se na základě fotoefektu uvolňují záporně nabitě elektrony. Takto uvolněné elektrony jsou zachycovány kladně nabitou elektrodou, která je umístěná pod každým pixelem a oddělená od křemíku izolační vrstvou křemene. Druhým krokem je poté čtení tohoto obrazu pixel po pixelu, čímž vzniká videosignál [36].

3 CÍL PRÁCE

Cílem práce je, na základě výsledků měření prováděných v bakalářské práci, rozšířit výzkum o nanočástice větších rozměrů (200 nm) a porovnat tak vliv větších platinových nanočástic na vlastnosti organické půdy s nanočásticemi o velikosti jednotek nanometrů. Získáme tak důležitou informaci o tom, zda velikost platinových nanočástic hraje roli při ovlivňování půdních vlastností. Další studovanou oblastí je zjištění sorpčních schopností 3 a 200 nm platinových nanočástic na půdní organickou hmotu a změření jejich adsorpčních izoterem, čímž získáme informaci o množství zadržovaných nanočástic.

4 EXPERIMENTÁRNÍ ČÁST

4.1 Použité přístroje

- Diferenční kompenzační kalorimetr DSC 2500 (TA Instruments)
- Přístroj na studené svařování TZERO PRESS (TA Instruments)
- Atomový absorpční spektrometr ContrAA 800 (Analytik Jena)
- Analytické váhy MYA 5.4Y (Radwag)
- Analytické váhy HR-120 (A&D)
- Ultrazvuk UCC10 (Powersonic)
- Přístroj na výrobu ultračisté vody MilliQ (Merck)
- Magnetická míchačka

4.2 Použité chemikálie

- Vodný roztok 3 nm nanočástic platiny 773875-25ML o koncentraci 1 g/l (Aldrich Chemistry)
- Pevné 200 nm nanočástice platiny 771937-250MG (Sigma-Aldrich)
- Vodný kalibrační roztok platiny CZ 9044(1C) o koncentraci $1,000 \pm 0,002$ g/l v 5% HCl (Analytika, spol. s r.o.)

4.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie

4.3.1 Příprava vzorků pro měření na DSC

Jako modelový vzorek půdy byl použit saprický histosol od Totes Moor (Fuhrberg, Německo). Saprický histosol obsahuje pouze zanedbatelné množství jílových materiálů a lze tak pozorované procesy připsat pouze interakcím v rámci půdní organické hmoty [2].

- Saprický histosol byl vysušen vzduchem, rozemletý v porcelánové třecí misce a prosátý na sítu o velikosti ok 250 μm .
- Do 18 skleněných vialek o objemu 10 ml bylo na analytických vahách naváženo 300 mg přesátého histosolu (s přesností na tisícinu gramu).
- Do každé vialky byla napipetována suspenze 200 nm platinových nanočástic o různé koncentraci podle Tabulky 3. Zásobní i pracovní roztok byly vždy před pipetováním zhomogenizovány ultrazvukem. Zásobním roztokem byla vodná suspenze 200 nm platinových nanočástic o koncentraci 1000 $\mu\text{g Pt/ml}$, připravená navážením 4 mg platinových nanočástic do 4 ml ultračisté vody. Pracovní roztok o koncentraci 10 μg

Pt/ml vody byl získáný naředěním zásobního roztoku (10 µl zásobního roztoku + 990 µl vody).

Tabulka 3: Ředění suspenze platinových nanočástic

Č.	Koncentrace Pt	Objem suspenze Pt nanočástic a vody	Použitý roztok Pt
1	0 µg/ml (blank)	1000 µl destilované vody	
2	0,1 µg/ml	10 µl Pt + 990 µl destilované vody	Pracovní
3	1 µg/ml	100 µl Pt + 900 µl destilované vody	
4	10 µg/ml	10 µl Pt + 990 µl destilované vody	Zásobní
5	100 µg/ml	100 µl Pt + 900 µl destilované vody	
6	1000 µg/ml	1000 µl Pt	

- Histosol ve vialce byl se suspenzí promíchán.
- Od každé koncentrace byly připraveny 3 vialky.
- Vždy skupina 6 vialek byla umístěna na 1 měsíc do příslušného exsikátoru podle potřebné vlhkosti (viz Tabulka 4).

Tabulka 4: Exsikátory

Exsikátor	Chemikálie udržující vlhkost	Teoretická vlhkost	Relativní vlhkost změřená
A	KNO ₃	92 %	93 %
B	NaCl	75 %	78 %
C	K ₂ CO ₃	43 %	44 %

- Po měsíčním stání v exsikátoru byly od každého vzorku připraveny 3 vzorkovnice pro měření na DSC.
- Vzorek rašeliny se suspenzí byl diferenciatně navážen na analytických vahách do hliníkových vzorkovnic. Vzorkovnice byla zavíčkovaná a tlakem uzavřena.
- Takto bylo připraveno 54 vzorkovnic.

4.3.2 Měření stability vodních molekulových můstků (WaMB)

- Vzorkovnice byly pomocí autosampleru vkládány do měřicí cely kompenzačního kalorimetru.
- Byl spuštěn příslušný program, kdy se teplota snižovala rychlostí 10 °C za minutu do -50 °C, následně se teplota zvyšovala opět rychlostí 10 °C za minutu do 110 °C. Poté se měření opakovalo z důvodu změření entalpie tání alifatických krystalitů.

4.3.3 Měření entalpie tání alifatických krystalitů

- Měření probíhalo souběžně s měřením stability vodních molekulových můstků.
- V prvním kole se změřila stabilita WaMB, následně byl celý proces za stejných podmínek opakován a v druhém kole se změřila entalpie tání alifatických krystalitů, odpovídající jejich koncentraci.

4.3.4 Měření množství vody ve vzorku

- Byly použity ty samé již připravené vzorkovnice se vzorky.
- Před samotným měřením byla vzorkovnice zvážena, její víčko třikrát propíchnuto, vložena do přístroje a bylo spuštěno měření.
- Při měření byla teplota vzorku snížena na -30 °C a poté byla teplota zvyšována rychlostí 7 °C za minutu až do cca 185 °C (do ustanovení konstantního tepelného toku).
- Po dokončení byla vzorkovnice ihned znovu zvážena.

4.4 Atomová absorpční spektrometrie

4.4.1 Příprava vzorků pro měření na AAS

- Byly připraveny dvě sady plastových kolonek (Agilent) po 6 kusech opatřených ve spodní části fritou.
- Do nich bylo naváženo cca 300 mg prosátého saprického histosolu.
- Byly připraveny roztoky platinových nanočástic o velikostech částic 200 nm a 3 nm podle Tabulky 5.

Tabulka 5: Ředění suspenze platinových nanočástic

Č.	Koncentrace Pt	Objem suspenze Pt nanočástic a vody	Použitý roztok Pt
1	0 µg/ml (blank)	3000 µl destilované vody	
2	0,1 µg/ml	30 µl Pt + 2970 µl destilované vody	Pracovní
3	1 µg/ml	300 µl Pt + 2700 µl destilované vody	
4	10 µg/ml	30 µl Pt + 2970 µl destilované vody	Zásobní
5	100 µg/ml	300 µl Pt + 2700 µl destilované vody	
6	1000 µg/ml	3000 µl Pt	

- Zásobním roztokem byla v prvním případě vodná suspenze 200 nm platinových nanočástic o koncentraci 1000 µg Pt/ml, připravená navážením 4 mg platinových nanočástic do 4 ml destilované vody.

- Ve druhém případě byla zásobním roztokem vodná suspenze 3 nm platinových nanočástic o koncentraci 1000 µg Pt/ml.
- Pracovní roztok o koncentraci 10 µg Pt/ml byl získaný naředěním zásobního roztoku (10 µl zásobního roztoku + 990 µl vody).
- Vždy 2 ml takto připravených roztoků byly podle koncentrační řady přidány k saprickému histosolu v injekčních stříkačkách a byly s ním promíchány.
- Po týdenním stání byly roztoky z plastových kolonek pod tlakem odsáty vakuovou vývěvou.
- Byl připraven kalibrační roztok Pt o koncentraci 100 µg/l ze standardního roztoku platiny o koncentraci 1 g/l.

4.4.2 Měření adsorpční izotermy

- Byla proměřena kalibrační křivka, při které měly jednotlivé kalibrační body hodnoty koncentrací 0, 25, 50 a 100 µg/l. Tato kalibrační křivka byla připravována automaticky během měření samoředěním autosamplerem přístroje.
- Odsáté roztoky byly po sorpci na půdní organické hmotě podrobeny měření na AAS s elektrotermickou atomizací pro zjištění množství nenasorbovaných nanočástic.
- Měření probíhala podle teplotního programu znázorněného v Tabulce 6.

Tabulka 6: Teplotní program měření adsorpční izotermy.

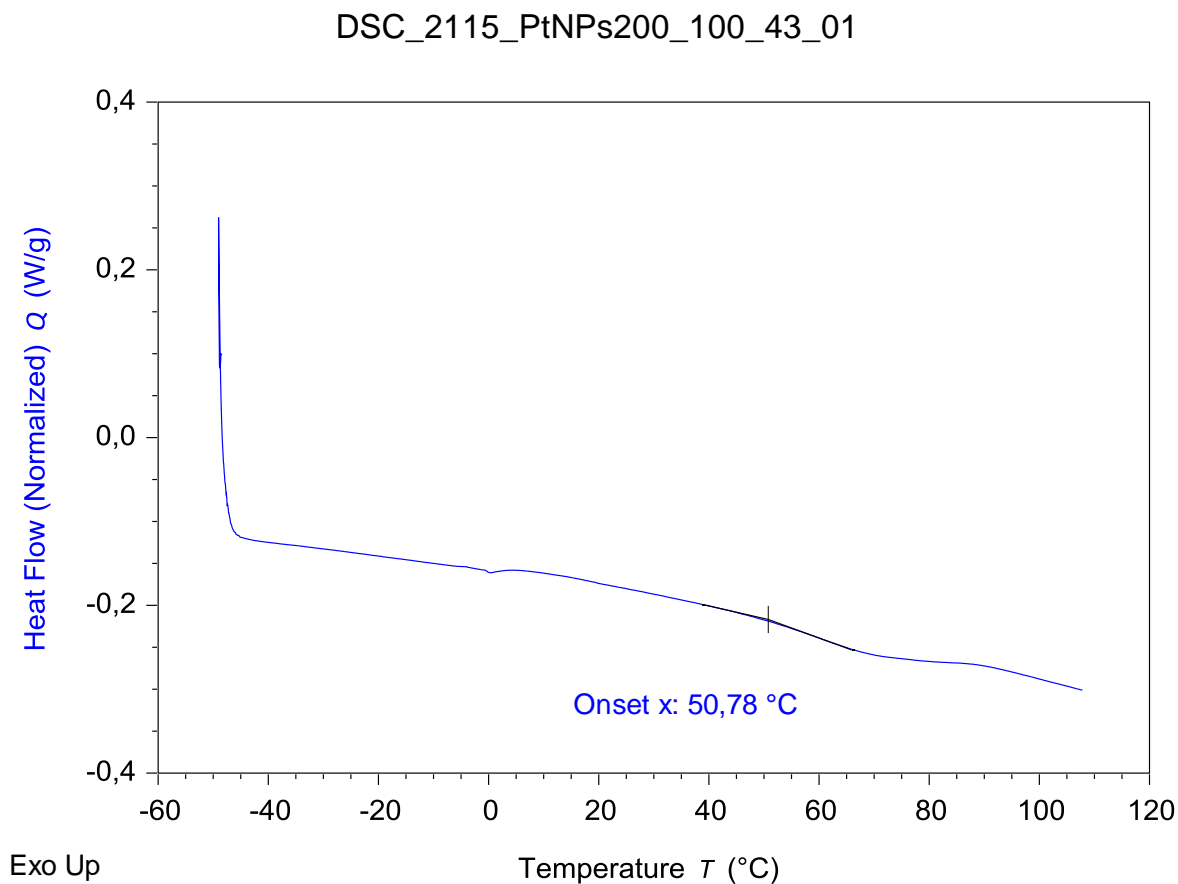
Fáze	Teplota (°C)
Pyrolýza	1 300
Atomizace	2 300 (nájezdová rychlost 1 500 °C/s)
Čištění	2 450 (po dobu 4 sekund)

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Měření na DSC

5.1.1 Měření stability vodních molekulových můstků

5.1.1.1 Ukázka záznamu a vyhodnocení



Graf 4: Záznam měření stability vodních molekulových můstků na DSC pro vzorek o koncentraci 100 $\mu\text{g Pt}/300 \text{ mg}$ půdy a 43% vlhkost

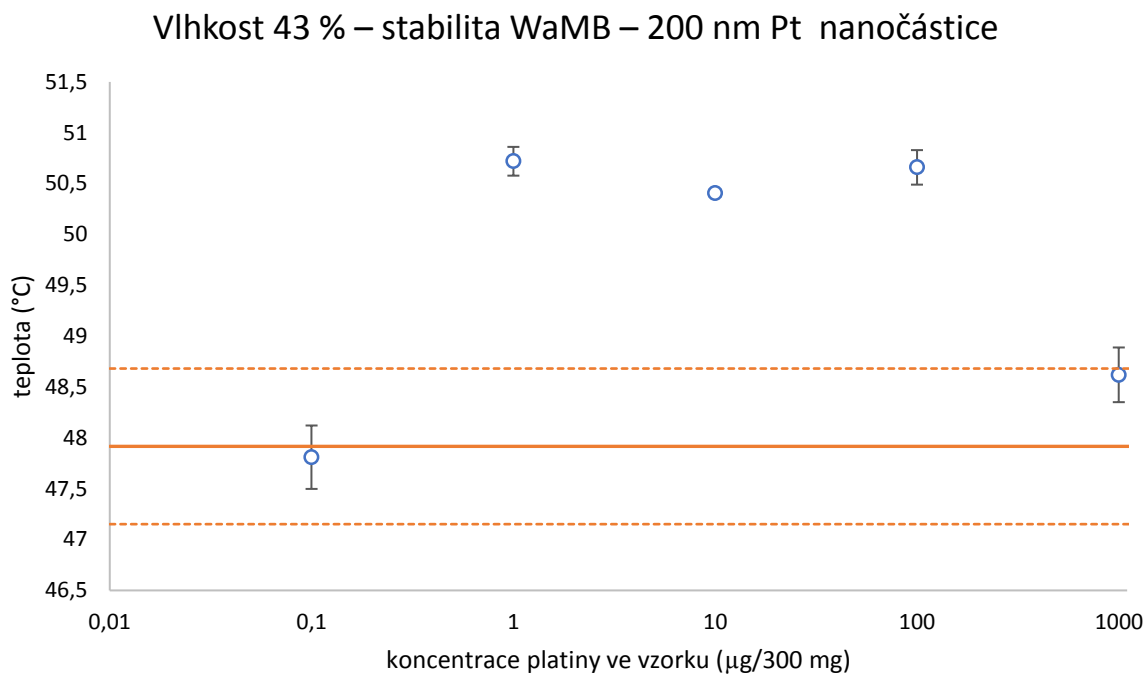
Záznam byl vyhodnocen v programu Trios v5.0.0 od firmy TA Instruments. Záznam byl analyzován funkcí „Onset point“. Na záznamu je patrné, že WaMB přechod začíná při cca 50 °C. Teplota přechodu WaMB (Tonset) je přímo úměrná stabilitě WaMB.

5.1.1.2 Grafické znázornění výsledků a jejich diskuze

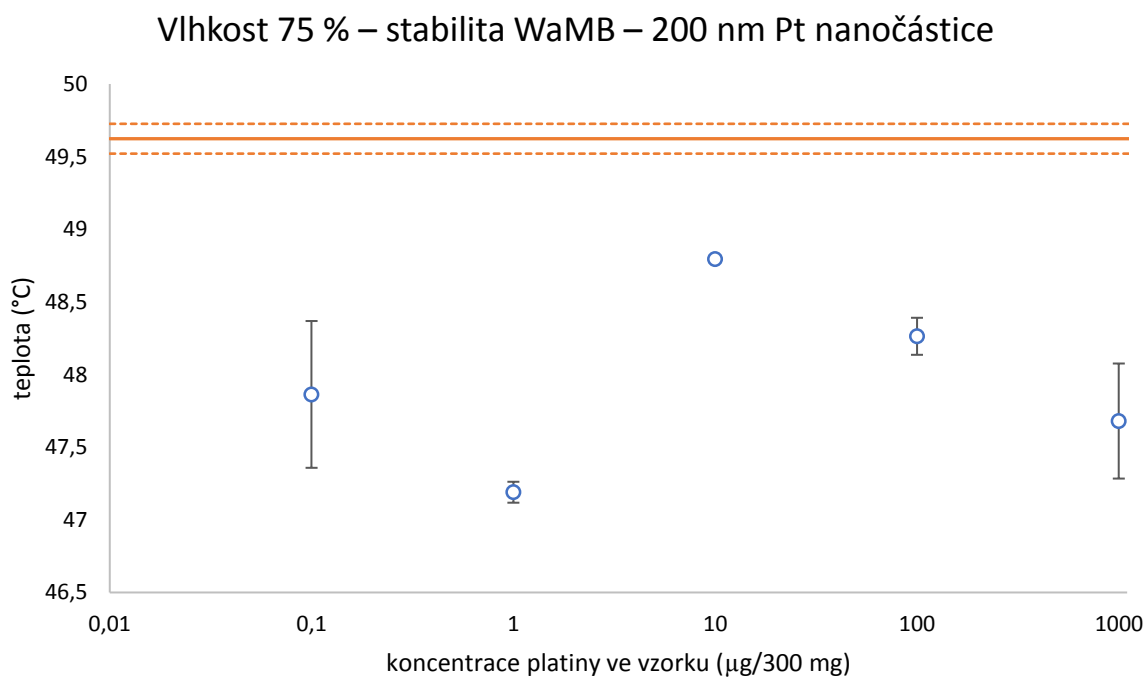
Na Grafech 5 a 6 jsou znázorněny výsledky měření stability vodních molekulových můstků.

Na x-ové ose je nulová koncentrace znázorněna jako 0,01, a to z důvodu použití logaritmického měřítka.

Pro porovnání se vzorkem s nulovým množstvím platinových nanočástic, je nulová koncentrace vždy znázorněna jako oranžová čára a přerušované čáry představují standardní odchylky.



Graf 5: Závislost teploty na koncentraci platiny o velikosti 200 nm ve vzorku pro 43% vlhkost.



Graf 6: Závislost teploty na koncentraci platiny o velikosti 200 nm ve vzorku pro 75% vlhkost.

Z Grafů 5 a 6 je patrné, že platinové nanočástice o velikosti 200 nm mají na vodní molekulové můstky jistý vliv.

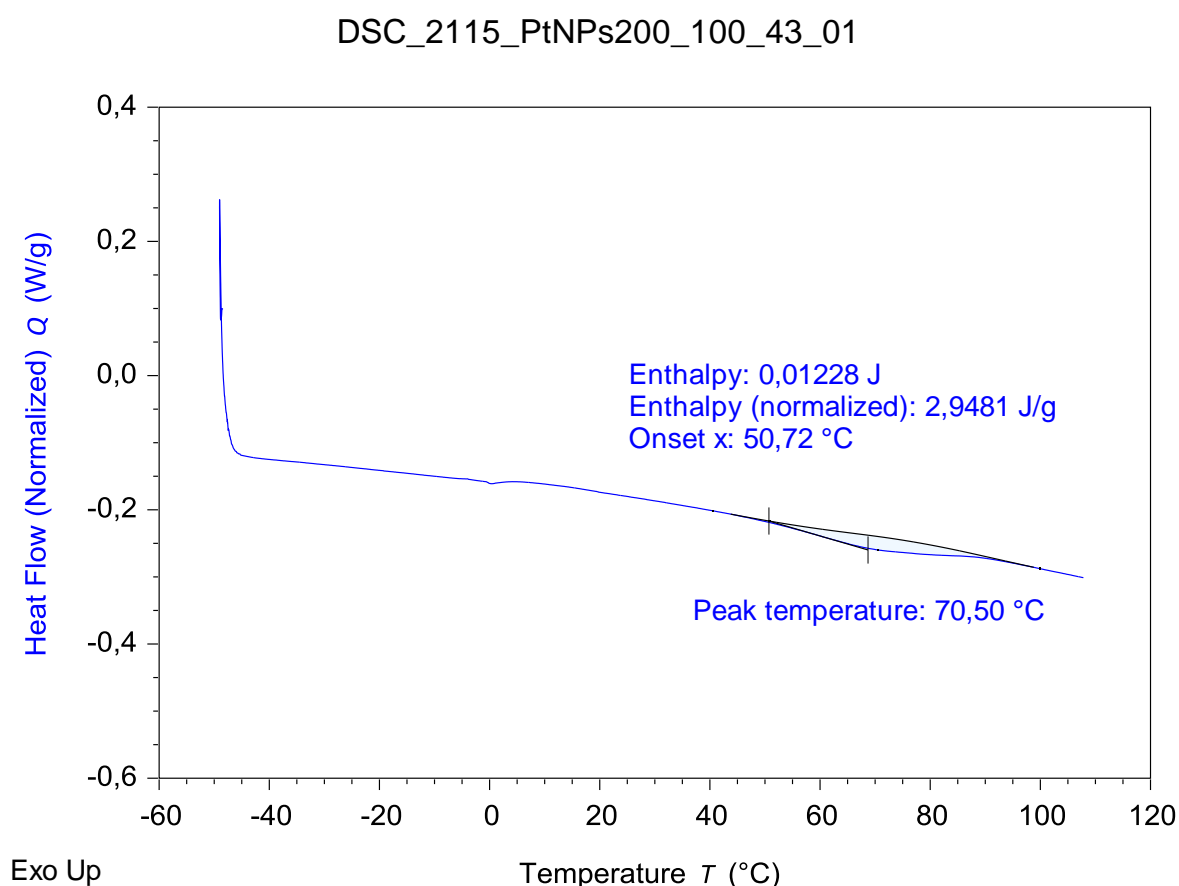
Bylo prokázáno, že u 43% vlhkosti dochází, při kontaminaci SOM nanočásticemi platiny, v rozmezí koncentrací 1-100 $\mu\text{g}/300\text{ mg}$ k výraznému zvýšení stability vodních molekulových můstků (projevené zvýšením Tonset).

U 77% vlhkosti bylo naopak pozorováno snížení stability WaMB, již při vystavení SOM nanočásticím platiny o koncentraci 0,1 $\mu\text{g}/300\text{ mg}$ (projevené snížením Tonset).

Pro 92% vlhkost nejsou výsledky vyhodnotitelné, protože vzorek obsahoval velké množství volné vody.

5.1.2 Měření entalpie tání alifatických krystalů

5.1.2.1 Ukázka záznamu a vyhodnocení



Graf 7: Záznam měření entalpie tání alifatických krystalů na DSC pro vzorek o koncentraci 100 μg Pt/300 mg půdy a 43% vlhkost

Záznam byl vyhodnocen v programu Trios v5.0.0 od firmy TA Instruments. Záznam byl analyzován funkcí „Peak integration“, kdy jako typ základní čáry byla zvolena sigmoidní křivka

s manuálně nastavitelnými tečnami na pravé i levé straně. Pomocí nastavitelných tečen byla hledána nejvyšší možná hodnota entalpie. Funkce „Peak integration“ vypočítává plochu píku, což nás informuje o velikosti entalpie.

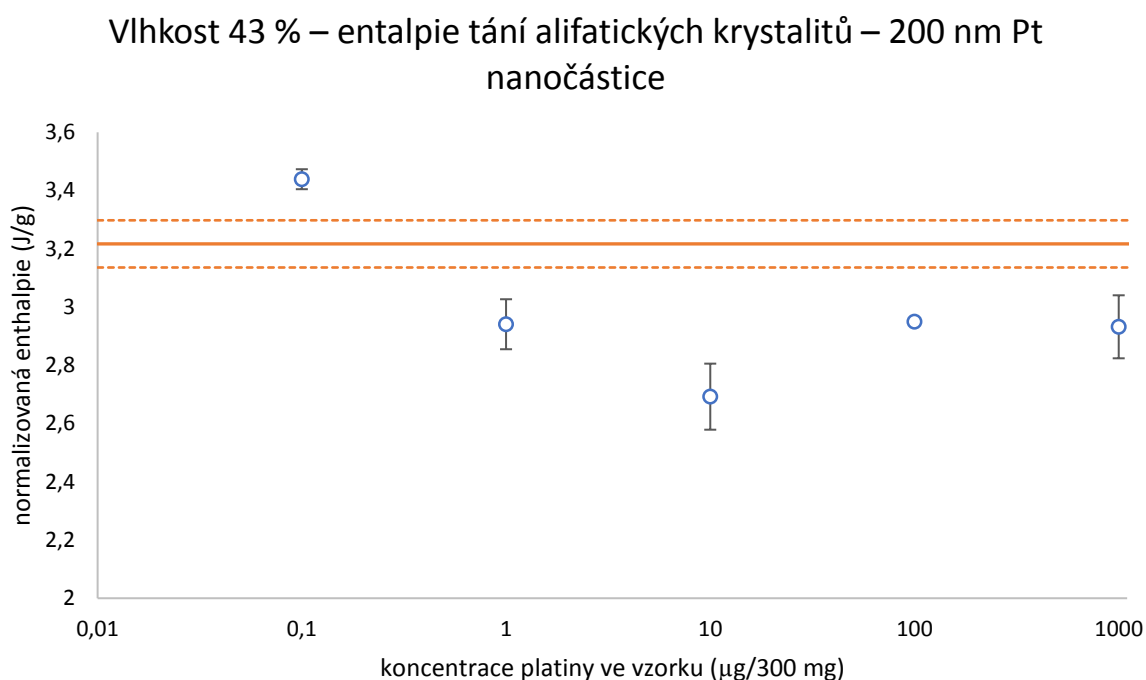
5.1.2.2 Grafické znázornění výsledků a jejich diskuze

Při měření nejdříve došlo k tání lipidů, následnému zchlazení, při kterém došlo k interakci mezi lipidy a nanočásticemi a poté k opětovnému zahřátí, při kterém pozorujeme změnu normalizované entalpie, která vypovídá o množství krystalického podílu ve vzorku.

Na Grafech 8 a 9 jsou znázorněny výsledky měření normalizované entalpie vypovídající o množství krystalického podílu ve vzorku.

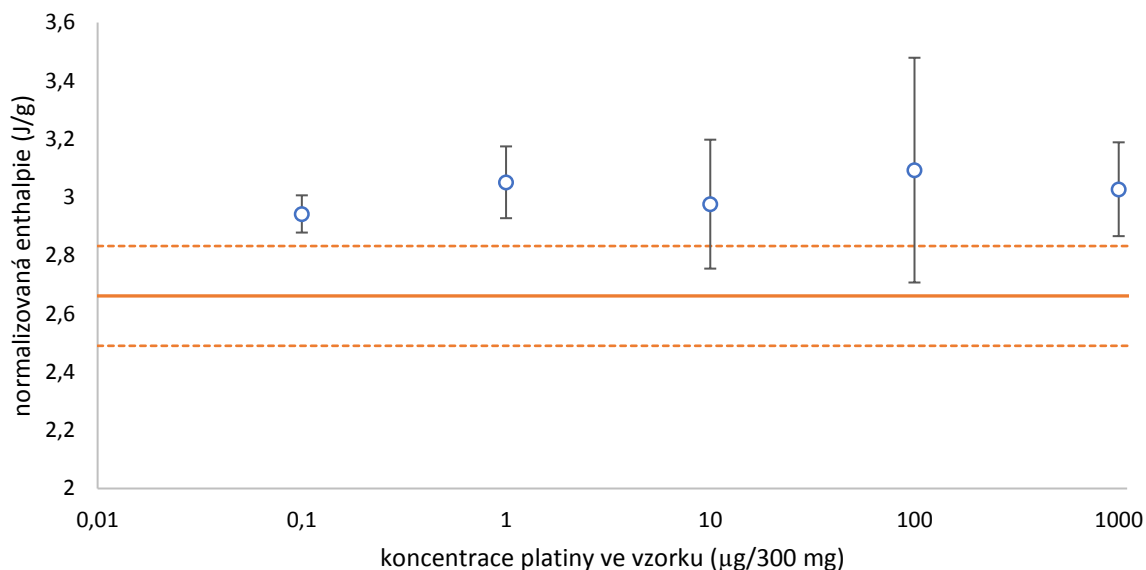
Na x-ové ose je nulová koncentrace znázorněna jako 0,01, a to z důvodu použití logaritmického měřítka.

Pro porovnání se vzorkem s nulovým množstvím platinových nanočástic, je nulová koncentrace vždy znázorněna jako oranžová čára a přerušované čáry představují standardní odchylky.



Graf 8: Závislost normalizované entalpie na koncentraci platiny o velikosti 200 nm ve vzorku pro 43% vlhkost.

Vlhkost 75 % – entalpie tání alifatických krystalitů – 200 nm Pt nanočástice



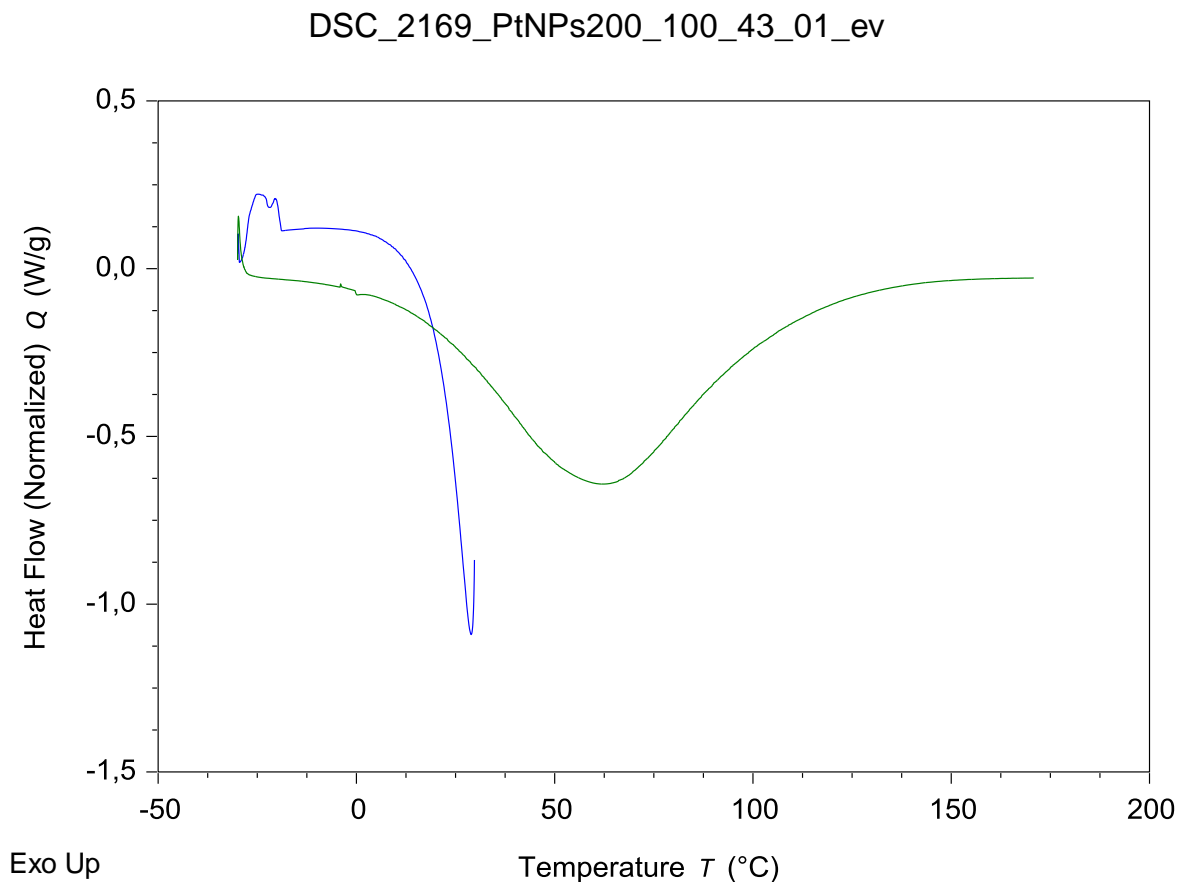
Graf 9: Závislost normalizované entalpie na koncentraci platiny o velikosti 200 nm ve vzorku pro 75% vlhkost.

Z Grafů 8 a 9 je patrné, že 200 nm platinové nanočástice nemají výrazný vliv na změnu obsahu alifatických krystalitů ve vzorku. To je rozdíl oproti 3 nm platinovým nanočásticím, u kterých docházelo k výraznému zvýšení krystalizace těchto alifatických krystalitů. Nejspíše nanočástice ve větších rozměrech již nefungují jako iniciátoři krystalizace.

Pro 95% vlhkost nejsou výsledky vyhodnotitelné, protože vzorek obsahoval velké množství volné vody.

5.1.3 Měření množství vody ve vzorku

5.1.3.1 Ukázka záznamu a vyhodnocení



Graf 10: Záznam měření množství vody ve vzorku na DSC pro vzorek o koncentraci 100 µg Pt/300 mg půdy a 43% vlhkost.

Hmotnost vzorkovnice po měření byla odečtena od hmotnosti vzorkovnice před měřením, tím byla získána hmotnost odpařené vody ze vzorku.

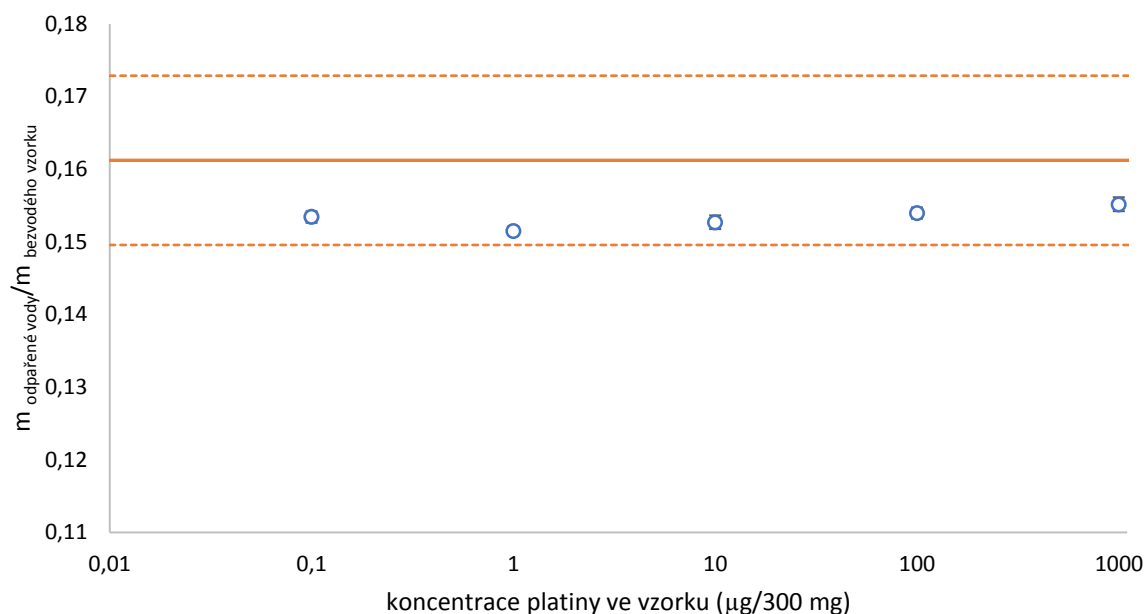
5.1.3.2 Grafické znázornění výsledků a jejich diskuze

Na následujících Grafech 11, 12 a 13 jsou znázorněny výsledky měření množství vody ve vzorku.

Na x-ové ose je nulová koncentrace znázorněna jako 0,01, a to z důvodu použití logaritmického měřítka.

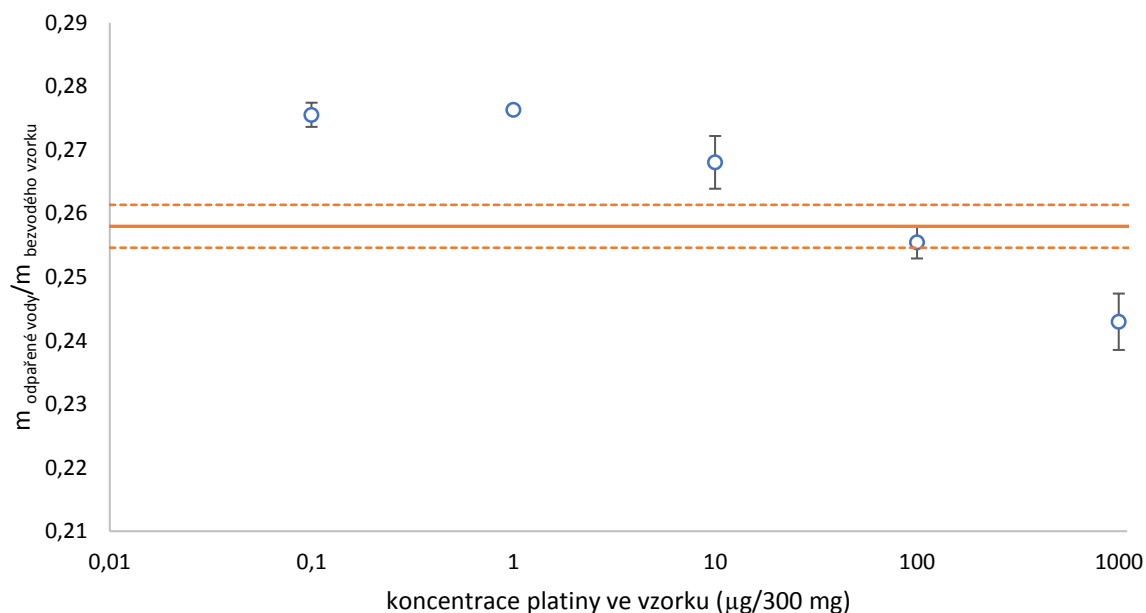
Pro porovnání se vzorkem s nulovým množstvím platinových nanočástic, je nulová koncentrace vždy znázorněna jako oranžová čára a přerušované čáry představují standardní odchylky.

Vlhkost 43 % – množství vody – 200 nm Pt nanočástice



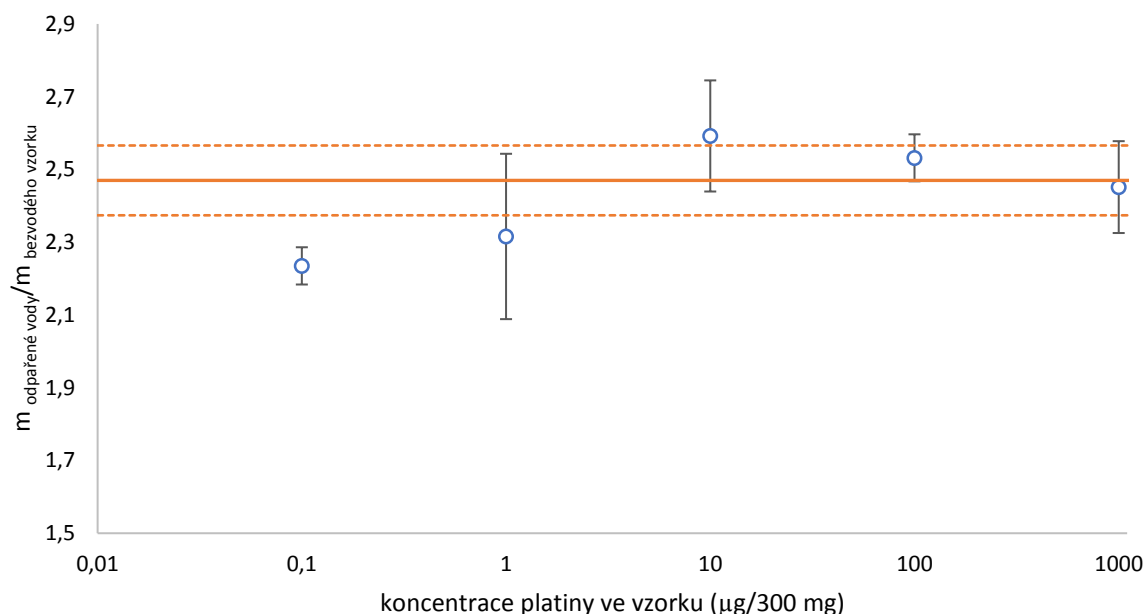
Graf 11: Závislost poměru hmotnosti odpařené vody k hmotnosti bezvodého vzorku na koncentraci platinových nanočástic o velikosti 200 nm ve vzorku pro 43% vlhkost.

Vlhkost 75 % – množství vody – 200 nm Pt nanočástice



Graf 12: Závislost poměru hmotnosti odpařené vody k hmotnosti bezvodého vzorku na koncentraci platinových nanočástic o velikosti 200 nm ve vzorku pro 75% vlhkost.

Vlhkost 92 % – množství vody – 200 nm Pt nanočástice

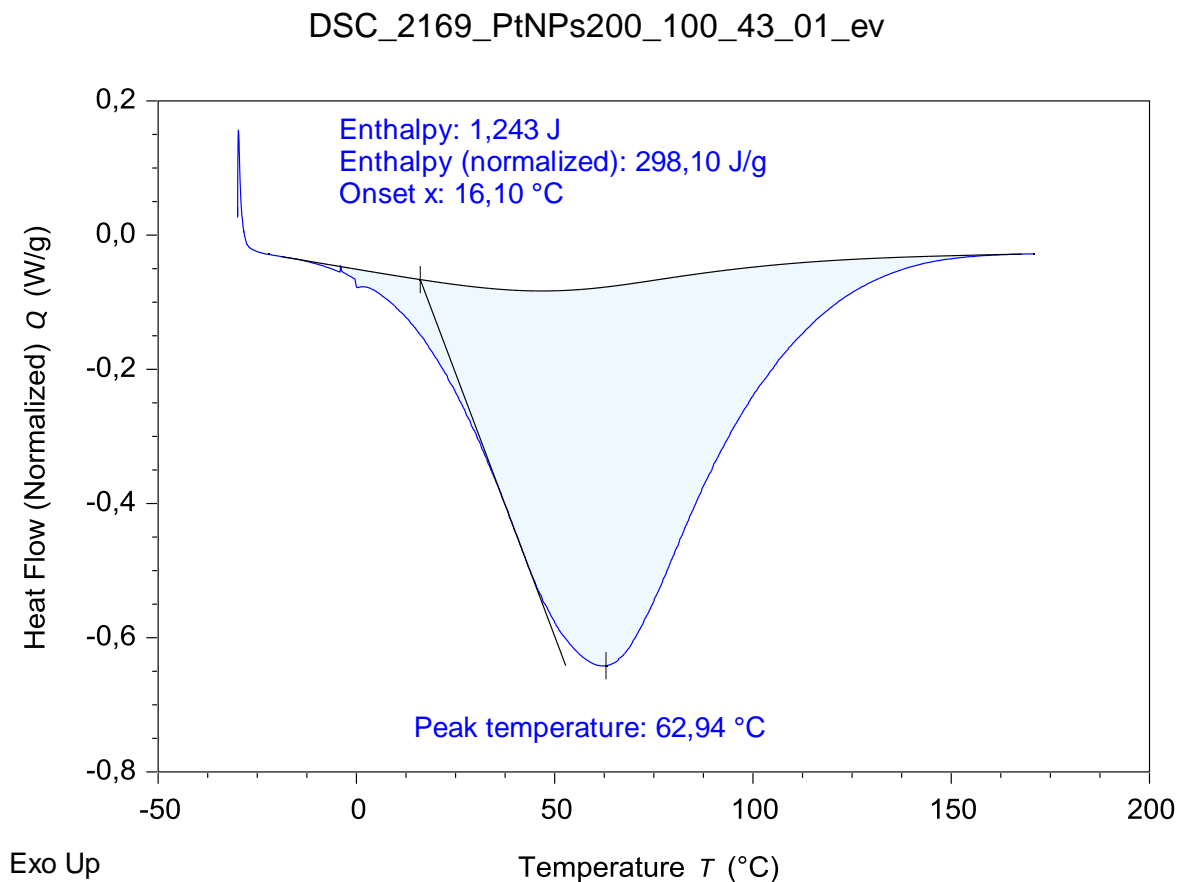


Graf 13: Závislost poměru hmotnosti odpařené vody k hmotnosti bezvodého vzorku na koncentraci platinových nanočástic o velikosti 200 nm ve vzorku pro 92% vlhkost.

Z Grafů 11, 12, 13 je patrné, že 200 nm platinové nanočástice mají při 43, 75 a 92% vlhkosti pouze minimální vliv na zadrž vody v půdě, jelikož naměřené hodnoty se pohybují okolo hodnot směrodatné odchylky nulové koncentrace. To dokazuje i adsorpční izoterma pro 200 nm platinové nanočástice, která nám znázorňuje, že v celém rozsahu koncentrací nejsou v půdě volné částice. To je rozdíl oproti 3 nm platinovým nanočásticím, u kterých docházelo při 92 % vlhkosti ke zvýšenému zadržování vody při vysokých koncentracích (100-1000 $\mu\text{g}/300 \text{ mg}$). Toto dokazuje i adsorpční izoterma pro 3 nm platinové nanočástice, která znázorňuje, že od koncentrace 10 $\mu\text{g}/300 \text{ mg}$ se snižuje adsorpční kapacita a půda tak obsahuje větší množství volných částic.

5.1.4 Měření síly vodní vazby

5.1.4.1 Ukázka záznamu a vyhodnocení



Graf 14: Záznam měření síly vodní vazby na DSC pro vzorek o koncentraci 100 μg Pt/300 mg půdy a 43% vlhkost.

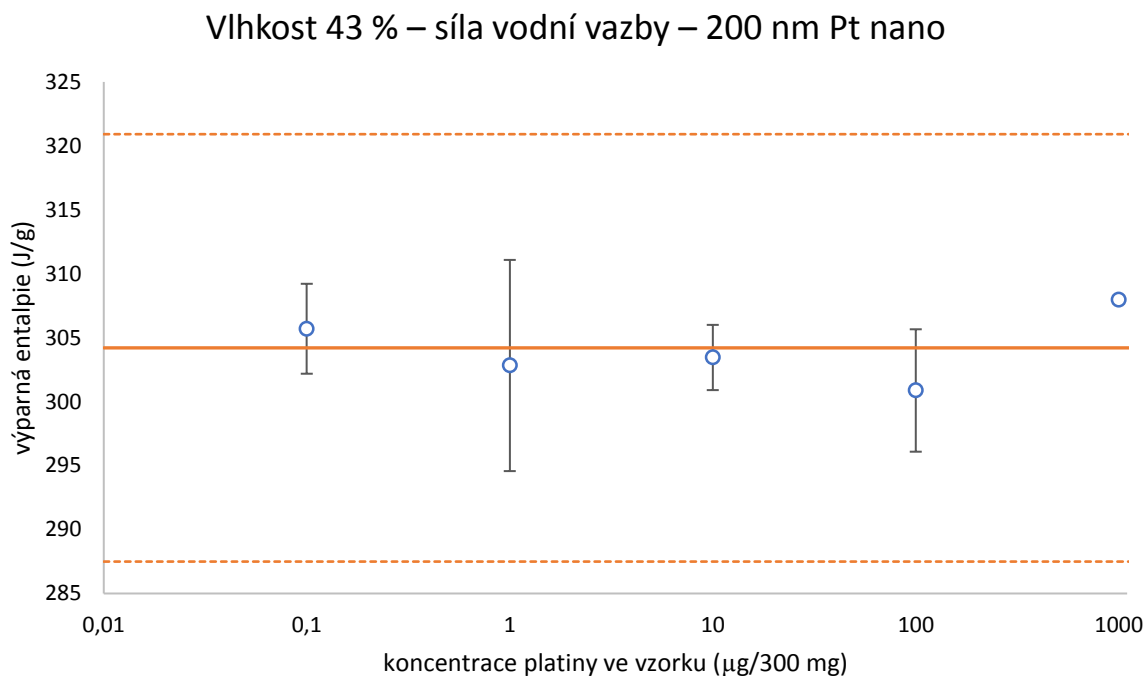
Záznam byl vyhodnocen v programu Trios v5.0.0 od firmy TA Instruments. Záznam byl analyzován funkcí „Peak integration“, kdy jako typ základní čáry byla zvolena sigmoidní křivka s manuálně nastavitelnými tečnami na pravé i levé straně. Pomocí nastavitelných tečen byla hledána nejvyšší možná hodnota entalpie. Funkce „Peak integration“ vypočítává plochu píku, což nás informuje o velikosti entalpie.

5.1.4.2 Grafické znázornění výsledků a jejich diskuze

Na následujících Grafech 15, 16 a 17 jsou znázorněny výsledky měření síly vodní vazby ve vzorku.

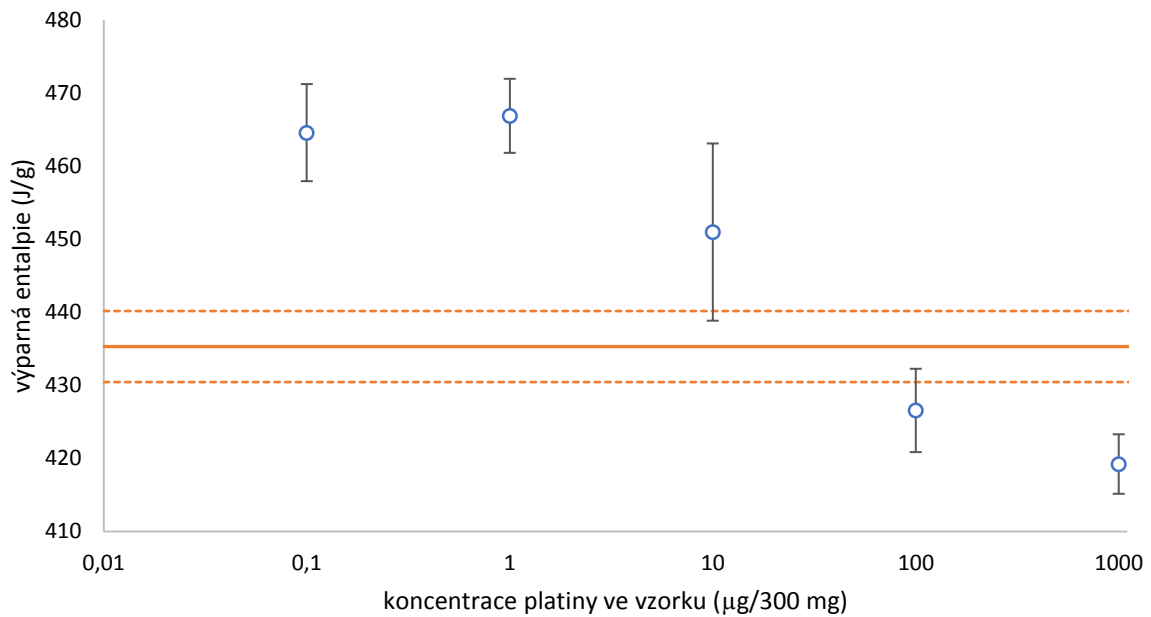
Na x-ové ose je nulová koncentrace znázorněna jako 0,01, a to z důvodu použití logaritmického měřítka.

Pro porovnání se vzorkem s nulovým množstvím platinových nanočástic, je nulová koncentrace vždy znázorněna jako oranžová čára a přerušované čáry představují standardní odchylky.



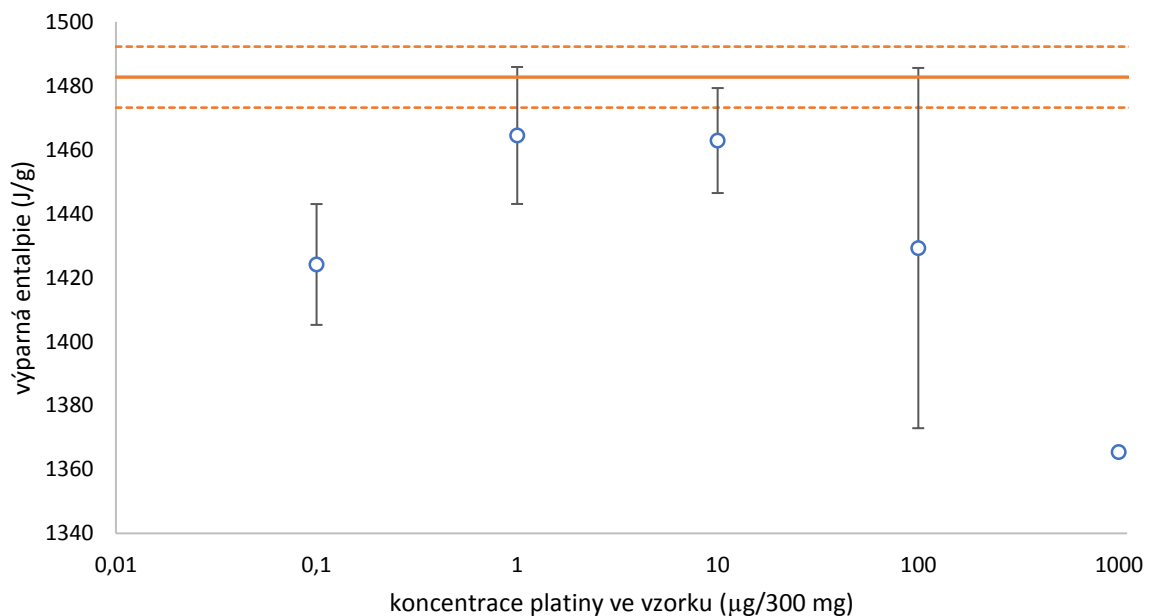
Graf 15: Závislost výparné entalpie na koncentraci platinových nanočástic o velikosti 200 nm ve vzorku pro 43% vlhkost.

Vlhkost 75 % – síla vodní vazby – 200 nm Pt nano



Graf 16: Závislost výparné entalpie na koncentraci platinových nanočástic o velikosti 200 nm ve vzorku pro 75% vlhkost.

Vlhkost 92 % – síla vodní vazby – 200 nm Pt nano



Graf 17: Závislost výparné entalpie na koncentraci platinových nanočástic o velikosti 200 nm ve vzorku pro 92% vlhkost.

Síla vodní vazby je důležitým faktorem pro hospodaření s vodou v SOM za suchých i polosuchých podmínek. Síla vodní vazby je reprezentována výparnou entalpií. Ta vyjadřuje

součet interakčních energií, které zabraňují odpařování molekul vody (interakce mezi SOM, vodou a nanočásticemi).

Z Grafů 15, 16 a 17 je patrné, že při 43% vlhkosti nenastává žádné ovlivnění výsledků přidavkem 200 nm platinových nanočástic, a to v celém rozsahu koncentrací. U 75% vlhkosti dochází při nízkých koncentracích (0,1-10 $\mu\text{g}/300\text{ mg}$) ke zvýšení výparné entalpie a při vysokých koncentracích (100-1000 $\mu\text{g}/300\text{ mg}$) naopak ke snížení výparné entalpie ve srovnání se slepým stanovením. Při 92% vlhkosti dochází v celém rozsahu koncentrací k poklesu výparné entalpie.

5.2 Porovnání vlivu 200 nm a 3 nm nanočástic na půdní vlastnosti

Při srovnání naměřených výsledků 200 nm Pt nanočástic s výsledky pro 3 nm Pt nanočástice naměřenými na moji bakalářskou práci [37], lze usoudit, že nanočástice ve větších rozměrech mají srovnatelné vlastnosti, co se týče stability WaMB, kdy částice obou rozměrů více stabilizovaly WaMB při nižších relativních vlhkostech.

Množství vody zadržované v SOM ovlivňují 3 nm platinové nanočástice jinak než 200 nm. Zatímco 200 nm nanočástice množství vody zásadním způsobem neovlivňovaly, 3 nm nanočástice naopak měly na tento parametr zásadní vliv, kdy při vysokých koncentracích 3 nm platinových nanočástic v půdě (100-1000 $\mu\text{g}/300\text{ mg}$) a při vysoké vlhkosti (92 %) docházelo k vyššímu zadržování vody v SOM. Což je patrné i z adsorpčních izoterm. Předpokládá se, že nanočástice menších rozměrů potlačují odpařování vody a jsou zapouzdřeny v klastru podobné velikosti. Zvětšením nanočástice dojde k otevření klastru a narušení WaMB. Čím je počet WaMB na povrchu nanočástice větší, tím je vyšší stabilita WaMB a také se tím zvyšuje energie systému [2].

V případě výparné entalpie, která je přímo úměrná se silou vodní vazby, pozorujeme u 3 i 200 nm platinových nanočástic obdobné výsledky. Výparná entalpie v obou případech při vysoké relativní vlhkosti klesá.

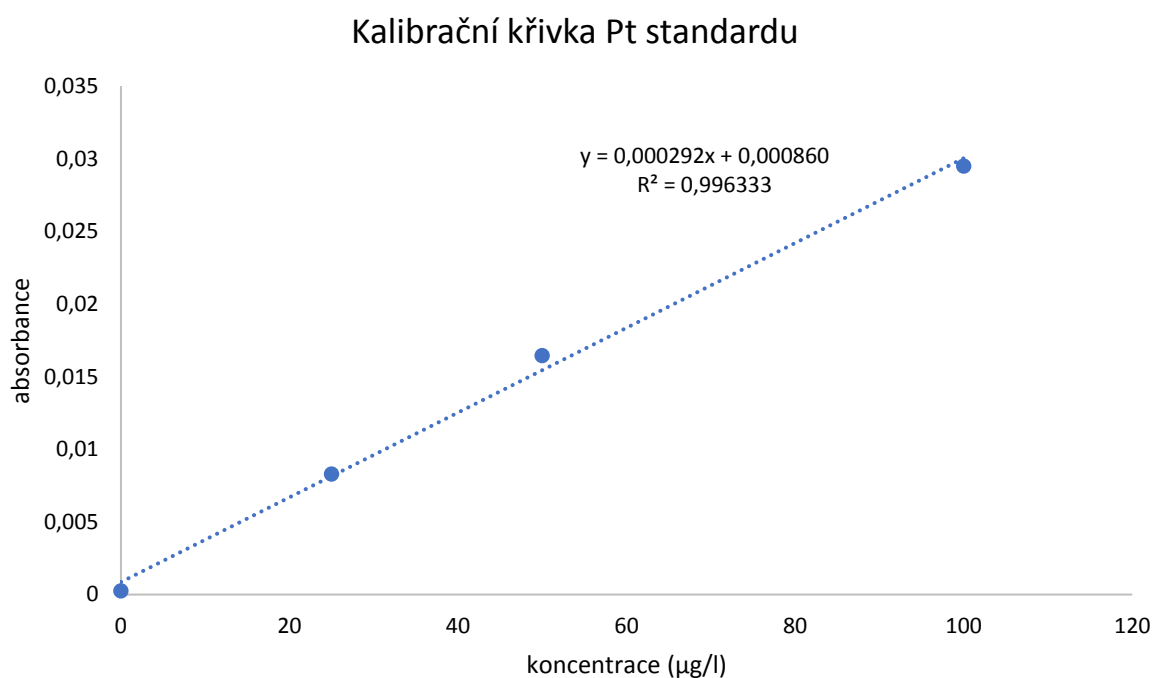
A co se týče alifatických krystalitů, tak 200 nm platinové nanočástice nemají výrazný vliv na změnu obsahu alifatických krystalitů ve vzorku. To je rozdíl oproti 3 nm platinovým nanočásticím, u kterých docházelo k výraznému zvýšení krystalizace těchto alifatických krystalitů. Nejspíše nanočástice ve větších rozměrech již nefigurují jako iniciátoři krystalizace.

5.3 Měření na AAS

5.3.1 Měření adsorpční izotermy

5.3.1.1 Vyhodnocení výsledků

Po proměření absorbance kalibračního roztoku platiny, byly změřeny absorbance samotných odsátých roztoků po sorpci na půdní organické hmotě, pro zjištění naadsorbovaného množství platinových nanočástic. Na Grafu 18 je uvedena kalibrační křivka platinového standardního roztoku využitého pro zjištění adsorpčních izoterem Pt nanočástic.

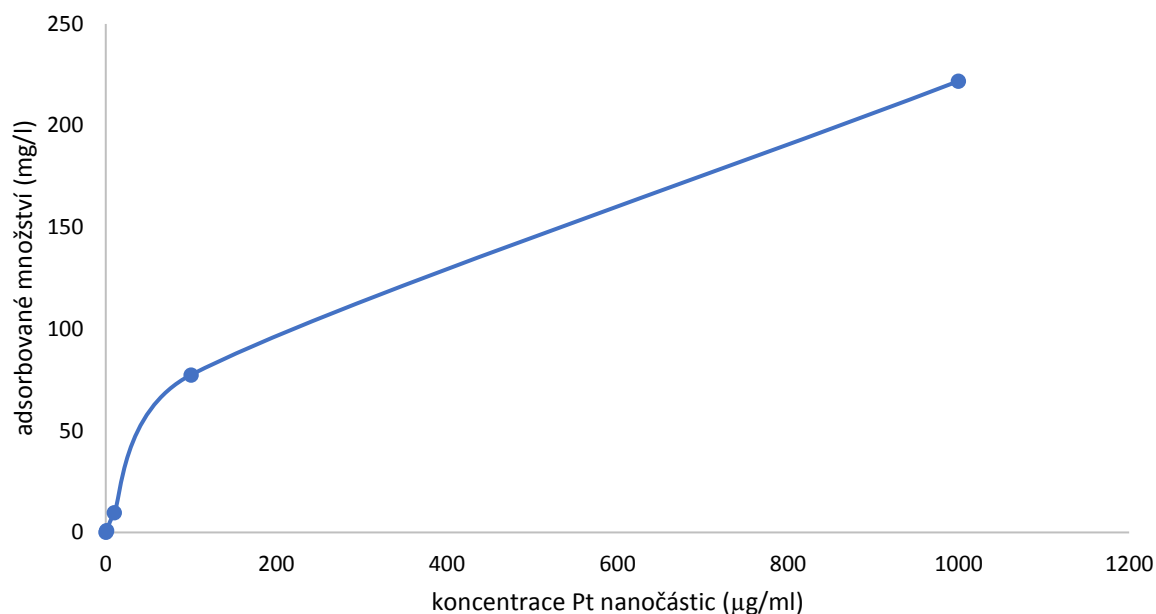


Graf 18: Kalibrační křivka Pt standardu využita pro měření adsorpční izotermy 3 a 200 nm nanočástic

5.3.2 Grafické znázornění výsledků a jejich diskuze

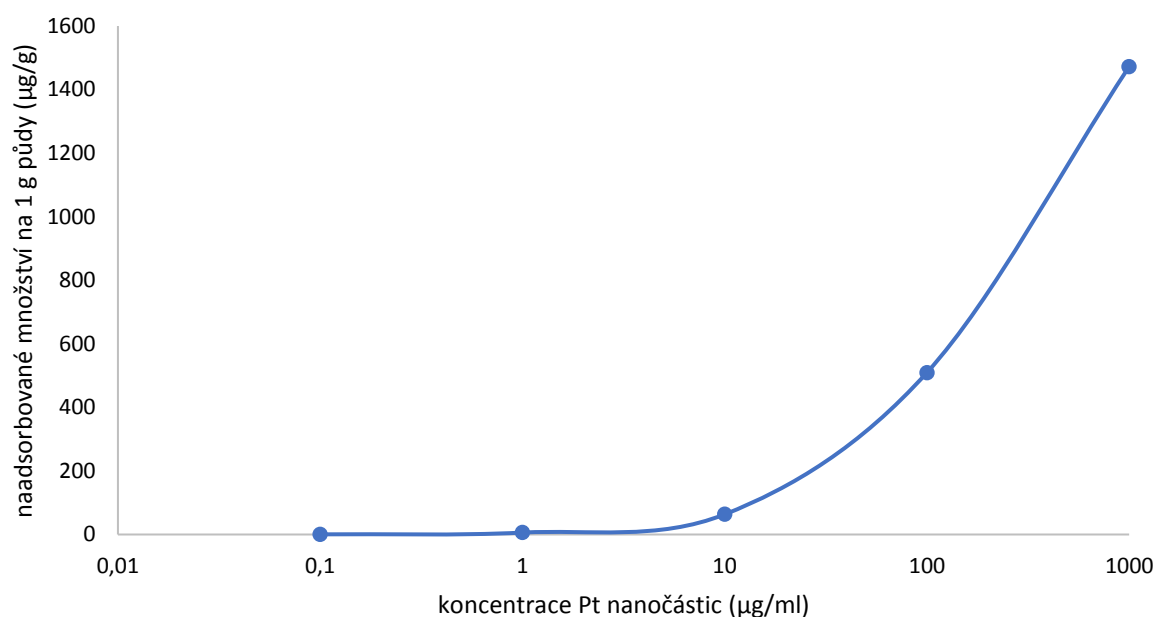
Na následujících Grafech 19, 20, 21 a 22 jsou znázorněny výsledky měření adsorpční izotermy pro roztoky nanočástic platiny o velikostech 3 nm a 200 nm.

Adsorpční izoterma – 3 nm Pt nano



Graf 19: Závislost naadsorbovaného množství 3 nm Pt nanočástic na koncentraci platiny ve vzorku

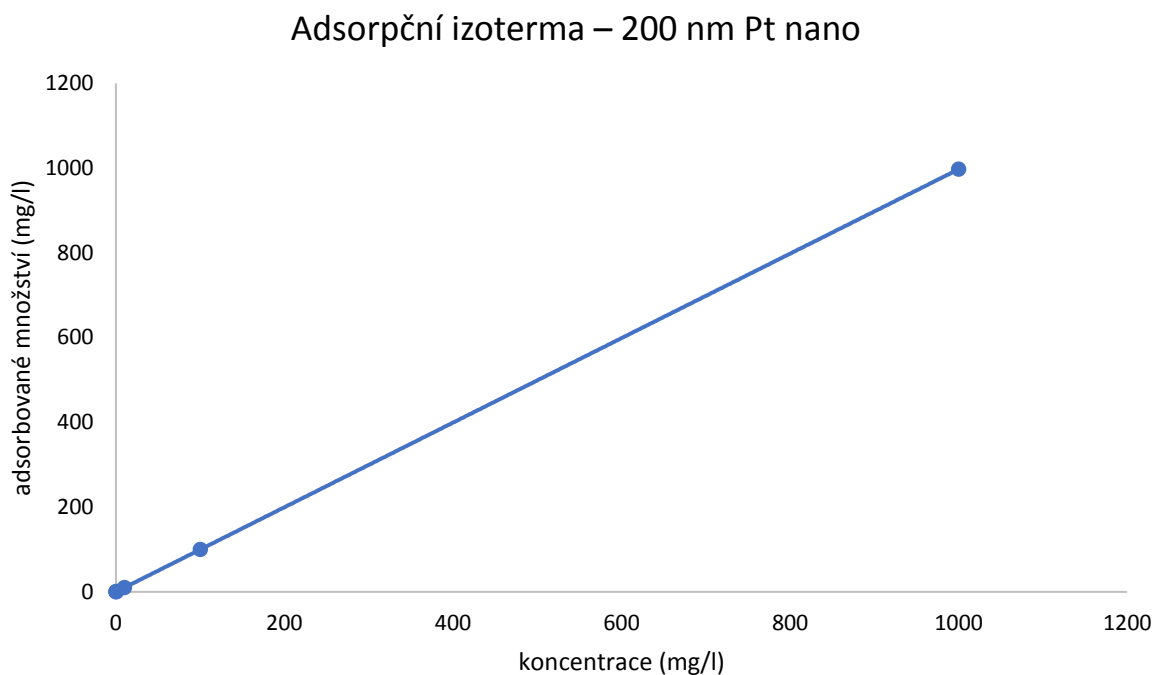
Adsorpční izoterma – 3 nm Pt nano



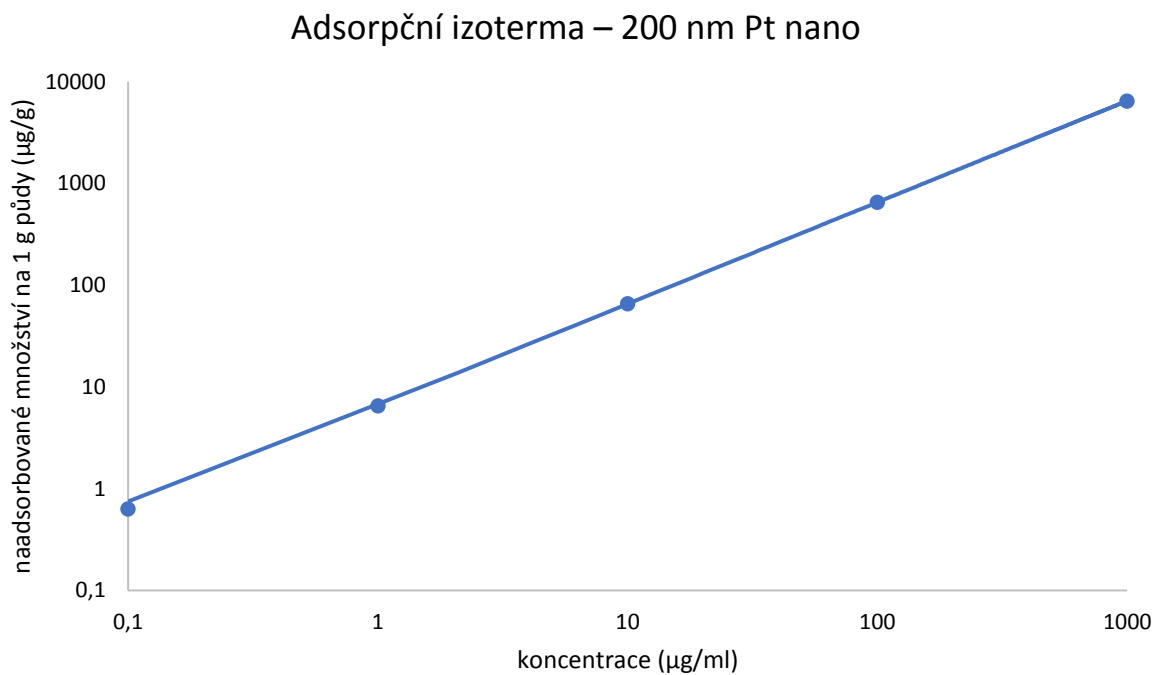
Graf 20: Závislost naadsorbovaného množství 3 nm Pt nanočástic na 1 g půdy na koncentraci platiny ve vzorku

Z Grafů 19 a 20 je patrné, že v případě 3 nm Pt nanočástic se poměr mezi koncentrací nanočástic zbývajících v roztoku a koncentrací nanočástic adsorbovaných na půdě snižuje s rostoucí koncentrací nanočástic. To nám značí, že se půda při větší koncentraci nanočástic

přesytí a větší množství neadsorbuje. Do koncentrace 10 mg/l se naadsorbovalo cca 90 % veškerého množství Pt nanočástic na půdu. Při koncentraci 100 mg/l se naadsorbovalo cca 75 % a při koncentraci 1000 mg/l se naadsorbovalo již jen pouze cca 20 % Pt nanočástic na půdu. Od koncentrace 10 µg/300 mg se snižuje adsorpční kapacita a půda tak obsahuje větší množství volných částic.



Graf 21: Závislost naadsorbovaného množství 200 nm Pt nanočástic na koncentraci platiny ve vzorku



Graf 22: Závislost naadsorbovaného množství 3 nm Pt nanočástic na koncentraci platiny ve vzorku

Z Grafů 21 a 22 vyplývá, že v případě 200 nm Pt nanočástic dochází v celém rozsahu koncentrací k téměř úplnému naadsorbování platinových nanočástic na půdu. Půda tak tedy neobsahuje volné částice, jako je tomu u 3 nm platinových nanočástic.

6 ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřena na studium chování platinových nanočástic v půdním prostředí. Teoretická část byla věnována komplexnímu obecnému seznámení s platinou a nanočásticemi a také s problematikou vodních molekulových můstků a jejich chování v půdní organické hmotě.

V experimentální části jsem se na základě výsledků měření vlivu 3 nm platinových nanočástic na půdní vlastnosti, publikovaných v mé bakalářské práci a odborném článku, zabýval pilotním zkoumáním vlivu 200 nm platinových nanočástic na půdní vlastnosti [2], [37]. Dále jsem provedl měření adsorpční izotermy pro 3 i 200 nm platinové nanočástice pro zjištění sorpčních vlastností nanočástic platiny o různých velikostech na půdní organickou hmotu. K analýze vzorků byly využívány metody diferenční kompenzační kalorimetrie a atomové absorpční spektrometrie.

Bylo zjištěno, že u histosolu, který představuje modelový zdroj organické hmoty, dochází vlivem 200 nm platinových nanočástic k ovlivnění pevnosti vodních molekulových můstků, konkrétně u 43% vlhkosti dochází v rozmezí koncentrací 1 až 100 $\mu\text{g Pt}/300\text{ mg}$ ke zvýšení stability vodních molekulových můstků. Naproti tomu u 77% vlhkosti dochází již od koncentrace 0,1 $\mu\text{g Pt}/300\text{ mg}$ ke snížení stability vodních molekulových můstků. Pro vlhkost 92 % nejsou výsledky publikovány z důvodu ovlivnění měření velkým množstvím volné vody ve vzorku [37].

Dále bylo zjištěno, že 200 nm platinové nanočástice nemají výrazný vliv na změnu obsahu alifatických krystalitů ve vzorku. To představuje rozdíl oproti 3 nm platinovým nanočásticím, u kterých docházelo k výraznému zvýšení krystalizace těchto krystalitů [37].

200 nm platinové nanočástice mají také v celém rozsahu vlhkostí a koncentrací minimální vliv na zadrž vody v půdě. To dokazuje i adsorpční izoterma pro 200 nm platinové nanočástice, která nám znázorňuje, že v celém rozsahu koncentrací nejsou v půdě volné částice. To je rozdíl oproti 3 nm platinovým nanočásticím, u kterých docházelo při 92 % vlhkosti ke zvýšenému zadržování vody při vysokých koncentracích (100-1000 $\mu\text{g}/300\text{ mg}$). Toto dokazuje i adsorpční izoterma pro 3 nm platinové nanočástice, která znázorňuje, že od koncentrace 10 $\mu\text{g}/300\text{ mg}$ se snižuje adsorpční kapacita a půda tak obsahuje větší množství volných částic [37].

Co se týče síly vodní vazby je patrné, že při 43% vlhkosti nenastává žádné ovlivnění výsledků přidavkem 200 nm platinových nanočástic, a to v celém rozsahu koncentrací. U 75% vlhkosti dochází při nízkých koncentracích (0,1-10 $\mu\text{g}/300\text{ mg}$) ke zvýšení výparné entalpie

a při vysokých koncentracích (100-1000 $\mu\text{g}/300\text{ mg}$) naopak ke snížení výparné entalpie ve srovnání se slepým stanovením. Při 92% vlhkosti dochází v celém rozsahu koncentrací k poklesu výparné entalpie. Obdobné výsledky můžeme pozorovat i u 3 nm platinových nanočástic a konstatovat tak, že výparná entalpie (a tím i síla vodní vazby) při vysoké relativní vlhkosti klesá [2].

Výsledkem této diplomové práce je konstatování, že platinové nanočástice ve větších rozměrech představují pro životní prostředí menší riziko, než je tomu v případě nanočástic v řádu jednotek nanometrů. V některých případech mají velké nanočástice obdobný vliv na vlastnosti půdy jako ty malé, i když ne tak intenzivní. Týká se to konkrétně stability WaMB a síly vodní vazby. Naopak u vlivu na množství zadržené vody v půdě a obsahu alifatických krystalitů ve vzorku pozorujeme velmi odlišné výsledky. Je to dáno nejspíše tím, že nanočástice ve větších rozměrech již nefigurují jako iniciátoři krystalizace a tím nemají vliv na obsah alifatických krystalitů ve vzorku. A dále tím, že zvětšením nanočástice dojde nejspíše k otevření klastru a narušení WaMB a nemůže tak být snížen odpar vody ze systému [2].

7 CITOVANÁ LITERATURA

- [1] SHRIVASTAVA, Manoj, Akansha SRIVASTAV, Sonu GANDHI et al. Monitoring of engineered nanoparticles in soil-plant system: A review: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2019, **11**, 100218. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100218>. ISSN 2215-1532. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215153218303210>
- [2] KOMENDOVÁ, Renata, Jan ŽÍDEK, Michal BERKA, Marta JEMELKOVÁ, Veronika ŘEZÁČOVÁ, Pellegrino CONTE a Jiří KUČERÍK. Small-sized platinum nanoparticles in soil organic matter: Influence on water holding capacity, evaporation and structural rigidity: Influence on water holding capacity, evaporation and structural rigidity. *Science of The Total Environment*. 2019, **694**, 133822. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133822>. ISSN 0048-9697. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719337696>
- [3] DAO, Anh, Derrick MOTT, Koichi HIGASHIMINE a Shinya MAENOSONO. Enhanced Electronic Properties of Pt@Ag Heterostructured Nanoparticles. *Sensors (Basel, Switzerland)*. 2013, **13**, 7813-26. DOI: 10.3390/s130607813.
- [4] STEINBACH, Christoph. Platinum - Material Information. *DaNa* [online]. Frankfurt a.M.: DECHEMA e.V., 2020 [cit. 2020-03-30]. Dostupné z: <https://www.nanopartikel.info/en/nanoinfo/materials/platinum/material-information#literatur>
- [5] SIKOROVÁ, Lucie, Roman LIČBINSKÝ a Vladimír ADAMEC. Platinové kovy z automobilových katalyzátorů v životním prostředí. *Chemické listy* [online]. 2011, **105**(5), 361-366 [cit. 2020-04-17]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/89029>
- [6] *Ročenka dopravy ČR: Souhrnný přehled o silničních vozidlech registrovaných v ČR* [online]. Ministerstvo dopravy, 2018 [cit. 2020-04-18]. ISSN 1801-3090. Dostupné z: https://www.sydos.cz/cs/rocenka_pdf/Rocenka_dopravy_2018.pdf

- [7] WANG, Yajun a Xiaozheng LI. Health Risk of Platinum Group Elements from Automobile Catalysts. *Procedia Engineering*. 2012, **45**, 1004-1009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.273>. ISSN 1877-7058. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705812032857>
- [8] Siderofory. *Velký lékařský slovník* [online]. Praha: Maxdorf, s.r.o., 1998-2020 [cit. 2020-04-17]. Dostupné z: <http://lekarske.slovniky.cz/lexikon-pojem/siderofory>
- [9] Automobilový katalyzátor. In: *Servis-auto-moto.cz* [online]. ČR: servis-auto-moto.cz, 2020 [cit. 2020-04-18]. Dostupné z: <http://www.servis-auto-moto.cz/je-potrebný-v-aute-katalyzator/>
- [10] SAJDL, Jan. Katalyzátor. In: *Autolexicon.net* [online]. ČR: autolexicon.net, 2020 [cit. 2020-04-18]. ISSN 1804-2554. Dostupné z: <https://www.autolexicon.net/cs/articles/katalyzator/>
- [11] JANCO, Marcel. Na čo slúži a ako funguje katalyzátor?. In: *Autorubik.sk* [online]. Považská Bystrica: Autorubik, 2010-2019 [cit. 2020-04-18]. Dostupné z: <http://www.autorubik.sk/clanky/na-co-sluzi-a-ako-funguje-katalyzator/>
- [12] ŠARAPATKA, Bořivoj. *Pedologie a ochrana půdy*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. ISBN 978-80-244-3736-1.
- [13] BRADY a WEIL. Makro a mikropóry v rozdílných půdních druzích. In: *Uroda.cz* [online]. Profi Press s.r.o., 2017 [cit. 2020-04-08]. Dostupné z: <https://www.uroda.cz/funkce-a-podpora-pudnich-agregatu/#gallery-1>
- [14] KUČERÍK, Jiří, Pavel ONDRUCH, Yamuna KUNHI MOUVENCHERY a Gabriele E. SCHAUMANN. Formation of Water Molecule Bridges Governs Water Sorption Mechanisms in Soil Organic Matter. *Langmuir*. American Chemical Society, 2018, **34**(40), 12174-12182. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b02270. ISSN 0743-7463. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02270>
- [15] MEIER, Matthias, Jan HULVA, Zdeněk JAKUB et al. Water agglomerates on $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2018, **115**(25), 5642. DOI: 10.1073/pnas.1801661115. Dostupné také z: <http://www.pnas.org/content/115/25/E5642.abstract>

- [16] Water-binding ability of hyaluronan. In: *TRB Chemedica UK* [online]. Newcastle-under-Lyme: TRB Chemedica International, 2016 [cit. 2020-04-03]. Dostupné z: <https://vismed.trbchemedica.co.uk/business-professionals/role-and-purpose-of-hyaluronan/function-of-hyaluronan>
- [17] AQUINO, Adelia J. A., Daniel TUNEGA, Hasan PAŠALIĆ, Gabriele E. SCHAUMANN, Georg HABERHAUER, Martin H. GERZABEK a Hans LISCHKA. Molecular Dynamics Simulations of Water Molecule-Bridges in Polar Domains of Humic Acids. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 2011, **45**(19), 8411-8419. DOI: 10.1021/es201831g. ISSN 0013-936X. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1021/es201831g>
- [18] ONDRUCH, Pavel, Jiri KUCERIK, Zacharias STEINMETZ a Gabriele E. SCHAUMANN. Influence of Organic Chemicals on Water Molecule Bridges in Soil Organic Matter of a Sapric Histosol. *The Journal of Physical Chemistry A*. American Chemical Society, 2017, **121**(12), 2367-2376. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b10207. ISSN 1089-5639. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b10207>
- [19] Alifatická sloučenina. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2020 [cit. 2020-04-25]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Alifatická_sloučenina
- [20] Crystallite. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2020 [cit. 2020-04-25]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Crystallite>
- [21] ONDRUCH, Pavel, Alexander JÄGER, Jiri KUCERIK, Marko BERTMER a Gabriele E. SCHAUMANN. Influence of organic chemicals on aliphatic crystallites analyzed in whole soils. *Geoderma*. 2017, **291**, 40-46. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.12.016>. ISSN 0016-7061. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706116304207>
- [22] RICHTER, Rostislav. Sorpční schopnost půdy. In: *Kiwi.mendelu.cz* [online]. Brno: Ústav agrochemie a výživy rostlin, MZLU v Brně, 2014 [cit. 2020-04-25]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/sorpce.htm

- [23] LIMOUSIN, G., J.-P. GAUDET, L. CHARLET, S. SZENKNECT, V. BARTHÈS a M. KRIMIŠA. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*. 2007, **22**(2), 249-275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>. ISSN 0883-2927. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292706002629>
- [24] DSC 2500. In: *TA Instruments* [online]. New Castle: TA Instruments, 2020 [cit. 2020-03-30]. Dostupné z: <https://www.tainstruments.com/dsc-2500/>
- [25] FARAH, Juliana S, Marcia C SILVA, Adriano G CRUZ a Verônica CALADO. Differential calorimetry scanning: current background and application in authenticity of dairy products: current background and application in authenticity of dairy products. *Current Opinion in Food Science*. 2018, **22**, 88-94. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2018.02.006>. ISSN 2214-7993. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214799317301546>
- [26] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Termická analýza*. Univerzita Palackého v Olomouci, 2011. Dostupné také z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf
- [27] ContrAA 800. In: *Analytikjena* [online]. Jena: Analytik Jena AG, 2020 [cit. 2020-04-08]. Dostupné z: <https://www.analytik-jena.com/products/elemental-analysis/aas/contraa-800/>
- [28] *Elektrotermická atomizace v AAS*. Přírodovědecká fakulta Univerzita Karlova, 2006. Dostupné také z: <https://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/etaaas.pdf>
- [29] DOLEŽAL, Pavel. *Instrumentální analytické metody*. Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně, 2012. Dostupné také z: <http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/im/index.htm>
- [30] Atomic absorption overview. In: *HPST* [online]. Praha: HPST, s.r.o., 1999-2020 [cit. 2020-04-08]. Dostupné z: <http://hpst.cz/analyticka-chemie/aas-atomove-absorpcni-spektrometry/agilent-280fs-aa-rychlosekvencni-hi-end-plamenove-aas>

- [31] Xenon lamp. In: *Analytikjena* [online]. Jena: Analytik Jena AG, 2020 [cit. 2020-04-08]. Dostupné z: <https://www.analytik-jena.com/products/elemental-analysis/aas/contraa-800/contraa-800-technology-highlights/>
- [32] ANALYTIK JENA AG. *Brochure contraAA 800: Multi Element*. Jena, 2017. Dostupné také z: <https://www.isil.co.il/files/catalog/item/src/CONTR.pdf>
- [33] Xenon Arc Lamp (Diagram & Working Principle). *Electrical4U* [online]. Electrical4u, 2020 [cit. 2020-04-15]. Dostupné z: <https://www.electrical4u.com/xenon-arc-lamp/#>
- [34] ContrAA 800 Technology Highlights. *Analytikjena* [online]. Jena: Analytik Jena AG, 2020 [cit. 2020-04-15]. Dostupné z: <https://www.analytik-jena.com/products/elemental-analysis/aas/contraa-800/contraa-800-technology-highlights/>
- [35] What is a CCD Detector?. *Horiba* [online]. Minami-ku Kyoto: HORIBA, Ltd., 2019 [cit. 2020-04-15]. Dostupné z: https://www.horiba.com/en_en/technology/measurement-and-control-techniques/spectroscopy/detectors/what-is-a-ccd-detector/
- [36] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. CCD - základní princip. *Encyklopedie fyziky* [online]. ČR, 2006-2020 [cit. 2020-04-15]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/748-ccd-zakladni-princip>
- [37] BERKA, Michal. *Nanočástice platinových kovů v životním prostředí* [online]. Brno, 2018 [cit. 2020-04-07]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/81397>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Renata Komendová.

8 SEZNAM ZKRATEK

DDP	Diamin dichlor platina
SOM	Půdní organická hmota (soil organic mater)
WaMB	Vodní molekulové můstky (water molecule bridges)
DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie (differential scanning calorimeters)
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
ETA	Elektrotermická atomizace
CCD	Zařízení s vázanými náboji (charge coupled device)
Pt	Platina

9 SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK A GRAFŮ

Obrázek 1: Platinové nanočástice – 4,5; 30; 100 nm [3]	9
Obrázek 2: Migrace Pt z automobilového katalyzátoru v životním prostředí dle [7]	12
Obrázek 3: Automobilový katalyzátor [9]	13
Obrázek 4: Makro a mikropóry v různých typech půd [13].....	15
Obrázek 5: Tři typy vod v SOM dle [14]	16
Obrázek 6: Tvorba vodního molekulového mostu mezi aminovými a karboxylovými skupinami v molekule hyaluronanu dle [16]	17
Obrázek 7: Tvorba WaMB u alifatických řetězců v huminových látkách [17]	18
Obrázek 8: Hlavní typy izoterem dle [23].....	21
Obrázek 9: Diferenční kompenzační kalorimetr DSC 2500 [24].....	22
Obrázek 10: Křivka DSC dle [25].....	23
Obrázek 11: Atomový absorpční spektrometr ContrAA 800 D [27]	24
Obrázek 12: Schéma atomového absorpčního spektrometru dle [30], [31]	25
Tabulka 1: Koncentrace platiny ve vybraných environmentálních matricích dle [5].....	11
Tabulka 2: Výčet a popis funkcí jednotlivých typů pórů [12]	14
Tabulka 3: Ředění suspenze platinových nanočástic	30
Tabulka 4: Exsikátory	30
Tabulka 5: Ředění suspenze platinových nanočástic	31
Tabulka 6: Teplotní program měření adsorpční izotermy.....	32
Graf 1: Počet registrovaných osobních automobilů v ČR podle roků dle [6]	10
Graf 2: Počet registrovaných nákladních vozidel podle roků dle [6].....	11
Graf 3: Porovnání primárních zdrojů záření u AAS. Křivka A označuje xenonovou krátkou obloukovou lampu firmy Analytik Jena, křivka B konvenční xenonovou lampu a křivka C deuteriovou lampu [32].	26
Graf 4: Záznam měření stability vodních molekulových můstků na DSC pro vzorek o koncentraci 100 µg Pt/300 mg půdy a 43% vlhkost.....	33
Graf 5: Závislost teploty na koncentraci platiny o velikosti 200 nm ve vzorku pro 43% vlhkost.	34
Graf 6: Závislost teploty na koncentraci platiny o velikosti 200 nm ve vzorku pro 75% vlhkost.	34

Graf 7: Záznam měření entalpie tání alifatických krystalů na DSC pro vzorek o koncentraci 100 $\mu\text{g Pt}$ /300 mg půdy a 43% vlhkost	35
Graf 8: Závislost normalizované entalpie na koncentraci platiny o velikosti 200 nm ve vzorku pro 43% vlhkost.	36
Graf 9: Závislost normalizované entalpie na koncentraci platiny o velikosti 200 nm ve vzorku pro 75% vlhkost.	37
Graf 10: Záznam měření množství vody ve vzorku na DSC pro vzorek o koncentraci 100 $\mu\text{g Pt}$ /300 mg půdy a 43% vlhkost.	38
Graf 11: Závislost poměru hmotnosti odpařené vody k hmotnosti bezvodého vzorku na koncentraci platinových nanočástic o velikosti 200 nm ve vzorku pro 43% vlhkost.	39
Graf 12: Závislost poměru hmotnosti odpařené vody k hmotnosti bezvodého vzorku na koncentraci platinových nanočástic o velikosti 200 nm ve vzorku pro 75% vlhkost.	39
Graf 13: Závislost poměru hmotnosti odpařené vody k hmotnosti bezvodého vzorku na koncentraci platinových nanočástic o velikosti 200 nm ve vzorku pro 92% vlhkost.	40
Graf 14: Záznam měření síly vodní vazby na DSC pro vzorek o koncentraci 100 $\mu\text{g Pt}$ /300 mg půdy a 43% vlhkost.	41
Graf 15: Závislost výparné entalpie na koncentraci platinových nanočástic o velikosti 200 nm ve vzorku pro 43% vlhkost.....	42
Graf 16: Závislost výparné entalpie na koncentraci platinových nanočástic o velikosti 200 nm ve vzorku pro 75% vlhkost.....	43
Graf 17: Závislost výparné entalpie na koncentraci platinových nanočástic o velikosti 200 nm ve vzorku pro 92% vlhkost.....	43
Graf 18: Kalibrační křivka Pt standardu využita pro měření adsorpční izotermy 3 a 200 nm nanočástic	45
Graf 19: Závislost naadsorbovaného množství 3 nm Pt nanočástic na koncentraci platiny ve vzorku.....	46
Graf 20: Závislost naadsorbovaného množství 3 nm Pt nanočástic na 1 g půdy na koncentraci platiny ve vzorku	46
Graf 21: Závislost naadsorbovaného množství 200 nm Pt nanočástic na koncentraci platiny ve vzorku.....	47
Graf 22: Závislost naadsorbovaného množství 3 nm Pt nanočástic na koncentraci platiny ve vzorku.....	48